

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

на правах рукописи

ФЕДОСОВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСЕЕВНА

**РАЗРАБОТКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА,
АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук
профессор Э. М. Кольцова

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
1.1 Керамические материалы.....	16
1.1.1 Характеристика керамических материалов.....	16
1.1.2 Керамоматричные композиты.....	21
1.2 Оксид алюминия.....	27
1.2.1 Основные свойства оксида алюминия.....	27
1.2.2 Области применения корундовой керамики.....	29
1.2.3 Керамические композиты на основе матрицы оксида алюминия.....	31
1.3 Углеродные нанотрубки.....	35
1.3.1 Структура и свойства углеродных нанотрубок.....	35
1.3.2 Производство углеродных нанотрубок.....	38
1.3.3 Диспергирование углеродных нанотрубок.....	40
1.4 Керамический композит Al_2O_3 -УНТ.....	47
1.4.1 Гомогенное распределение компонентов композитного порошка.....	47
1.4.2 Спекание композитного порошка Al_2O_3 -УНТ.....	50
1.5 Моделирование структуры и свойств композита Al_2O_3 -УНТ.....	54
1.5.1 Описание физических процессов во время спекания.....	54
1.5.2 Основные теории и модели процесса спекания.....	58
1.5.3 Нейронные сети как инструмент моделирования сложных процессов.....	59
1.6 Постановка задач исследований.....	64
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	67
2.1 Методика экспериментальных исследований по получению керамического композита Al_2O_3 -УНТ.....	67
2.1.1 Описание характеристик исходных компонентов керамического композита Al_2O_3 -УНТ.....	69
2.1.1.1 Оксид алюминия.....	69
2.1.1.2 Углеродные нанотрубки.....	70
2.1.1.3 Исследование свойств углеродных нанотрубок.....	71
2.2 Методика исследований физико-механических свойств керамического композита Al_2O_3 -УНТ.....	76
2.3 Синтез образцов композита Al_2O_3 -УНТ.....	82
2.3.1 Получение композитного порошка.....	82
2.3.2 Спекание композитного порошка Al_2O_3 -УНТ.....	86
2.3.2.1 Спекание в вакууме.....	87
2.3.2.2 Искровое плазменное спекание.....	106
2.4 Механические свойства композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.....	118
2.4.1 Механические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме.....	118
2.4.2 Механические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием.....	123
2.5 Выводы по главе 2.....	126
ГЛАВА 3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ В ВАКУУМЕ.....	131
3.1 Методика выбора структуры нейросетевой модели.....	131
3.2 Выбор нейросетевой модели.....	134
3.2.1 Анализ исходных экспериментальных данных.....	134
3.2.2 Структура нейросетевого комплекса.....	139
3.2.3 Алгоритм обучения перцептронного комплекса.....	143
3.2.4 Выбор оптимальной модели перцептронного комплекса.....	145

3.3	Оптимизация температурного режима спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме	160
3.4	Выводы по главе 3	174
ГЛАВА 4 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ.....		176
4.1	Построение математической модели процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ	176
4.1.1	Общий вид математической модели искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ	177
4.1.2	Учет кинетических параметров процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ	178
4.1.3	Начальные и граничные условия математической модели процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ.....	182
4.2	Алгоритм решения уравнения математической модели процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ	183
4.2.1	Разностная схема для решения уравнения изменения пор по размерам.....	183
4.2.2	Определение порядка аппроксимации по времени и координате для разностной схемы «Z-схема»	185
4.2.3	Доказательство устойчивости разностной схемы «Z-схема».....	186
4.2.4	Сравнение разностной схемы «Z-схема» со схемами уголок (явный и неявный) и «Кабаре»	189
4.2.5	Алгоритм решения уравнения математической модели искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ с помощью «Z-схемы»	193
4.3	Результаты решения уравнения математической модели искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ	202
4.3.1	Начальный вид функции распределения пор порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ по диаметру	203
4.3.2	Определение значений кинетических констант математической модели описания изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ во время процесса искрового плазменного спекания	204
4.3.3	Проверка адекватности модели изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ	206
4.3.4	Результаты моделирования процесса уменьшения пористости при искровом плазменном спекании порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ	208
4.4	Использование математической модели искрового плазменного спекания для оптимизации.....	225
4.5	Выводы по главе 4	227
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3 -УНТ В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ		230
5.1	Расчет материального баланса получения композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. и 30 %об. УНТ) по лабораторным данным	230
5.2	Расчет материального баланса получения композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. и 30 %об. УНТ) для промышленного производства мощностью 600 т/год.....	234
5.3	Подбор оборудования для организации производства композитного материала Al_2O_3 -УНТ с производительностью 600 тонн в год	239
5.4	Построение технологической схемы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ в программном пакете Honeywell Unisim Design	245
5.5	Выводы по главе 5	248
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		250
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		253

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

a_1, a_2 – кинетические константы математической модели искрового плазменного спекания, характеризующие влияние углеродных нанотрубок на скорость изменения размера поры;

b_1, b_2 – кинетические константы математической модели искрового плазменного спекания, характеризующие влияние текущего размера поры на скорость изменения размера поры;

$C_{унт}$ – количество углеродных нанотрубок, %об.;

c_1 – кинетическая константа математической модели искрового плазменного спекания, характеризующая влияние текущей температуры на скорость изменения размера поры;

E – модуль Юнга, ГПа;

$E_{мод}$ – ошибка математической модели искрового плазменного спекания, %;

$E_{об}$ – ошибка работы нейронной сети по обучающей выборке;

E_j – ошибка работы нейронной сети отдельно для выхода j ;

f_0 – характерное значение функции распределения пор по размерам, см;

$f(t, l)$ – функция распределения пор по размерам, см⁻¹;

$f^0(l)$ – начальный вид функции распределения пор по размерам;

j – индекс по координате (диаметр поры);

H_v – микротвердость, ГПа;

h – шаг разностной сетки по координате диаметр поры при аппроксимации дифференциального уравнения математической модели искрового плазменного спекания разностной схемой;

k_1, k_2 – феноменологические коэффициенты математической модели искрового плазменного спекания;

$K_{IC}, K_{IIC}, K_{IIIC}$ – коэффициенты интенсивности напряжений (по моде I, II и III соответственно), МПа·м^{1/2};

l_0 – характерное значение диаметра поры, см;

l – диаметр поры, см;

L_{max} – максимальный размер поры, см;

m_1, m_2 – кинетические константы математической модели искрового плазменного спекания, определяющие степень отклонения системы от равновесия;

n – индекс по координате времени для разностной сетки при аппроксимации дифференциального уравнения математической модели искрового плазменного спекания;

$S_{взвеш}$ – взвешенная сумма всех синапсов нейрона

S – суммарное значение относительных ошибок математической модели по всем образцам, %;

T – температура, °С;

T_0 – характерное значение температуры, °С;

T_{max} – максимальная температура искрового плазменного спекания, °С;

t – время, сек

t^n – текущий момент времени;

t^{n+1} – следующий момент времени;

t_0 – характерное значение времени, сек;

t_2, t_1 – время 1-й и 2-й стадии искрового плазменного спекания, сек;

t_{max} – общая длительность искрового плазменного спекания, сек;

u_j^n – значение функции в точке разностной сетки (t^n, x_j);

$V_{пор}$ – объем пор порошковой прессовки, см³;

w_0 – коэффициент смещения нейрона

w_i – величина синаптической связи i -го нейрона

x_1 – доля углеродных нанотрубок, %;

x_2 – макс мощность нагрева, кВт;

x_3 – время нагрева, ч;

x_4 – время промеж выдержек, ч;

x_5 – интервал повышения температуры, мин;

x_6 – количество промежуточных выдержек, шт;

y – расчетное значение выходного параметра нейронной сети;

$y_{эм}$ – эталонное значение выходного параметра нейронной сети;

y_1 – водопоглощение, %;

y_2 – линейная усадка, %;

y_3 – открытая пористость, %;

y_4 – плотность, г/см³;

y_5 – прочность на изгиб, МПа;

Δl - линейная усадка, %

ΔT – величина изменения температуры во время процесса искрового плазменного спекания, °С;

Δt – шаг разностной сетки (по времени) при аппроксимации дифференциального уравнения математической модели искрового плазменного спекания разностной схемой;

$\varepsilon_{эксп}$ – экспериментальное и расчетное значение пористости, %;

$\varepsilon_i^{эксп}$ – экспериментальное значение пористости i -го образца, %;

$\varepsilon_i^{расч}$ – расчетное значение пористости i -го образца, %;

η_0 – характерное значение скорости уменьшения поры, см/сек;

η, η_1, η_2 – скорости изменения размера поры в процессе искрового плазменного спекания, см/сек;

ρ – средняя плотность, г/см³

$\rho_{кер}$ - плотность керосина, г/см³

$\sigma_{изг}$ - прочность на изгиб, МПа)

B_o – водопоглощение, %;

P_o , - открытая пористость, %.

CVD – Chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы);

БЭТ –метод определения удельной поверхности на основании теории полимолекулярной адсорбции (сокр. от Брунауэр, Эммет, Тейлор);

ИАГ – иттрий-алюминиевый граната;

КПД – коэффициент полезного действия;

ПАВ – поверхностно активное вещество;

УНТ – углеродные нанотрубки;

УНТ 1-го типа – углеродные нанотрубки, полученные пиролизом метан-водородной газовой смеси

УНТ 2-го типа – углеродные нанотрубки, полученные пиролизом пропан-бутановой газовой смеси

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Развитие новых технологий требует наличия конструкционных материалов, способных работать при высоких температурах, обладающих высокой прочностью, износостойкостью, твердостью, стойкостью к термоудару, трещиностойкостью, низким коэффициентом трения. Такие материалы в виде 2D- и 3D-изделий находят применение в авиационной и космической технике, химическом машиностроении, в создании индивидуальной бронезащиты и других областях.

Высокая термическая и химическая стойкость керамики позволяет использовать ее для изготовления деталей и частей механизмов, подвергающихся воздействию высоких температур и вступающих в контакт с агрессивными, химически активными средами. Твердость и низкая плотность керамических материалов позволяет использовать их для конструкционного назначения.

Основным недостатком керамических материалов является их чрезвычайная хрупкость, низкие показатели трещиностойкости, прочности и ненадежность при использовании в условиях ударных нагрузок. Задача улучшения механических и эксплуатационных свойств керамики за счет повышения ее прочности и трещиностойкости является наиболее актуальной на сегодняшний день.

Возможность получения надежных и долговечных конструкций достигается путем создания керамических композиционных материалов (армированных углеродными нанотрубками (УНТ)), одними из которых являются композиты на основе матрицы оксида алюминия. Сочетание корундовой матрицы с углеродными нанотрубками (УНТ) способно значительно увеличивать прочностные показатели композита Al_2O_3 -УНТ, а его производство может достичь больших объемов за счет переоборудования уже существующих линий получения деталей из неармированного оксида алюминия.

Работа выполнялась в рамках гранта Российского Научного Фонда, проект № 14-19-00522 "Разработка новых конструкционных керамоматричных композитов на основе оксидов, армированных углеродными нанотрубками".

Целью диссертационной работы является определение оптимальных условий получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с заданными свойствами:

- для композита, полученного спеканием в вакууме: пористость < 0,1 %, прочность на изгиб > 450 МПа, микротвердость > 20 ГПа, трещиностойкость > 4 МПа·м^{1/2};
- для композита, полученного искровым плазменным спеканием: пористость < 0,1 %, прочность на изгиб > 550 МПа, микротвердость > 19 ГПа, трещиностойкость > 6 МПа·м^{1/2}.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
 - экспериментальные исследования механических процессов подготовки композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (диспергирование, смешение, сушка, формование);
 - экспериментальные исследования процесса спекания порошка композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) методом спекания в вакууме;
 - экспериментальные исследования процесса спекания порошка композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) методом искрового плазменного спекания;
 - определение физико-механических свойств полученных керамоматричных композитов, армированных УНТ;

- построение математической модели процесса получения керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме на основе нейросетевого подхода;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий процесса спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме;
- построение математической модели процесса искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20–50 %об. УНТ) на основе аппарата механики гетерогенных сред;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий процесса искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ);
- построение технологической схемы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с производительностью 600 тонн в год.

Научная новизна. На основе экспериментальных исследований и математического моделирования с использованием нейросетевого подхода определены оптимальные условия спекания композита Al_2O_3 -УНТ (3-5 %об. УНТ) в вакууме, обеспечивающие свойства: пористость < 0,1 %, прочность на изгиб > 490 МПа, микротвердость > 19 ГПа, трещиностойкость > 4 МПа·м^{1/2}.

На основе экспериментальных исследований и математического моделирования с использованием аппарата механики гетерогенных сред определены оптимальные условия искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ), обеспечивающие свойства: пористость < 0,1 %, прочность на изгиб – (550 – 630) МПа, микротвердость – (19,4 – 19,6) ГПа, трещиностойкость – (6,2 – 7,2) МПа·м^{1/2}.

На основе нейросетевого подхода разработана математическая модель описания процесса получения керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме.

Разработан способ комбинирования однослойных перцептронов в многоуровневые нейросетевые комплексы, позволяющий использовать малую и неполную обучающую выборку.

На основе аппарата механики гетерогенных сред разработана математическая модель искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ), описывающая массоперенос в порах композита.

Для решения уравнения математической модели изменения пор по размерам в процессе искрового плазменного спекания впервые разработана неявная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и координате (размеру поры).

Для процесса спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме выявлены закономерности влияния концентрации УНТ на параметры: пористость, прочность на изгиб, трещиностойкость.

Для процесса искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) выявлены закономерности влияния концентрации УНТ на параметры: пористость, прочность на изгиб, трещиностойкость.

Практическая значимость. Разработана математическая модель и нейросетевой программный комплекс для прогнозирования свойств (пористость, линейная усадка, водопоглощение, плотность, прочность на изгиб) керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) для процесса спекания в вакууме.

Разработана математическая модель и программный комплекс для прогнозирования свойств (пористость) керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) для процесса искрового плазменного спекания.

Определены оптимальные режимы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (3-5 %об. УНТ) путем спекания в вакууме.

Определены оптимальные режимы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) методом искрового плазменного спекания.

Разработана технологическая схема по получению керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ) методом спекания в вакууме с производительностью 600 тонн в год.

Разработана технологическая схема по получению керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) с использованием искрового плазменного спекания с производительностью 600 тонн в год.

Полученный керамоматричный композит Al_2O_3 -УНТ (3-50 %об. УНТ) может быть использован в качестве конструкционного материала, для изготовления легких и прочных деталей в авиационной и космической промышленности, в качестве бронематериалов.

Достоверность результатов обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, данных, полученных с применением современных аналитических методов, корректным применением методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей и установленных зависимостей на результатах экспериментальных исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на VIII Европейской конференции в химической технологии «ЕССЕ», Берлин, 2011 г.; 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школе «Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2012 г.; XXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», Москва, 2012 г.; XXVIII

Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», Москва, 2014 г.; II Всероссийской научной интернет-конференции с международным участием "Нанотехнология в теории и практике", Казань, 2014 г.; VI Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, Москва, 2014 г.; Международной конференции «Functional Materials and Nanotechnologies», г. Вильнюс, 2015 г.; 15-й Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'15)», г. Санкт-Петербург, 2015 г.; XIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», Москва, 2015 г.

Личный вклад автора. Автор проводил экспериментальные исследования по получению композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (0-50 %об.), эксперименты по спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об.) в вакууме, эксперименты по искровому плазменному спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об.), определял физико-механические свойства полученных образцов композита для обоих методов спекания. Автор принимал участие в создании математической модели (на основе нейросетевого подхода) и в разработке программного модуля для расчета процесса спекания композитного порошка в вакууме. Автор является разработчиком математической модели процесса искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ). Автор принимал участие в разработке новой разностной абсолютно устойчивой схемы со вторым порядком аппроксимации по времени и координате для решения уравнения изменения пор по размерам в процессе искрового плазменного спекания. Автором были написаны алгоритмы и программы для расчетов, произведены все вычисления, интерпретированы и представлены полученные данные, сформулированы выводы, подготовлены материалы для публикации. Автор выступал на международных научных конференциях с докладом.

На защиту выносятся:

- экспериментальные исследования процесса получения композиционного материала Al_2O_3 -УНТ;
- нейросетевая математическая модель процесса спекания композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме, реализованная с помощью многоуровневого персептронного комплекса: зависимости свойств композита от режима спекания и количества УНТ, результаты оптимизации входных параметров для получения беспористого композита с высокой прочностью;
- математическая модель процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ, в основе которой лежит уравнение изменения пористости порошковой прессовки: зависимости пористости композита от режима спекания и количества УНТ, результаты оптимизации режима спекания и количества УНТ для получения беспористого композита;
- разработанная неявная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и координате для решения уравнения изменения пор по размерам композитного материала в процессе искрового плазменного спекания;
- оптимальные режимы спекания в вакууме Al_2O_3 -УНТ (3-5 %об. УНТ) и методом искрового плазменного спекания Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) для получения композитов с заданными свойствами;
- технологические схемы получения керамоматричного композита, армированного УНТ, производительностью 600 тонн в год.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, в том числе 6 работ в ведущих рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, 1 патент и 1 авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Диссертант выражает глубокую благодарность старшему преподавателю кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Нелли Александровне Поповой за большую помощь в проведении экспериментальных исследований по получению керамоматричных композитов, армированных УНТ, методом искрового плазменного спекания и спекания в вакууме, в исследовании физико-механических свойств полученных керамоматричных композитов Al_2O_3 -УНТ. Выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Э.М. Кольцовой за постоянное внимание, оказание помощи и руководство работой на всем протяжении ее выполнения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Керамические материалы

1.1.1 Характеристика керамических материалов

Керамические материалы – это порошковые материалы твердых тугоплавких соединений (оксидов, карбидов, нитридов, боридов и др.), полученные при высокотемпературном спекании. Объем производства керамических материалов возрастает с каждым годом. Высокие качественные показатели керамических изделий, широкая распространенность сырья и невысокая стоимость производства способствуют применению керамики во многих областях [1]. Самые известные из них это:

- строительная керамика (полнотелые и пустотелые кирпичи, облицовочные плиты, блоки, ковровая керамика);
- изделия для внутренней облицовки (глазурованные плитки, плитка для пола);
- изделия для перекрытий (балки, панели, пустотелые керамические камни);
- кровельные изделия (черепица);
- санитарно-технические изделия (ванны, умывальники);
- дорожные изделия (дорожный кирпич, клинкер);
- изделия для подземных коммуникаций (дренажные трубы);
- огнеупорные изделия (футеровка печей);
- теплоизоляционные материалы (керамзит, аглопорит);
- химически стойкая керамика (кирпич кислотоупорный);
- бронекерамика (бронепанели, бронепластины);
- изделия медицинского назначения (медицинские приборы, протезы);
- режущие инструменты (фрезы, токарные резцы, расточные головки);
- конструкционная керамика (детали двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей).

Многообразие видов керамики и сфер ее применения представлено в табл. 1.1 [2].

Таблица 1.1.

Свойства и применение основных видов керамики.

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Виды керамики
Электрокерамика	Электропроводность, электроизоляционные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства	Интегральные схемы, конденсаторы, зажигатели, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , ZnO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C, TiC, CdS, титанаты, Si ₃ N ₄
Магнетокерамика	Магнитные свойства	Головки магнитной записи, магнитные носители, магниты	Магнитомягкие и магнитотвердые ферриты
Оптокерамика	Прозрачность, поляризация, флуоресценция	Лампы высокого давления, ИК-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны дисплеев, модуляторы	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₂ , SiO ₂ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃ , ThO ₂ , ZnS, CdS,
Хемокерамика	Абсорбционная и адсорбционная способность, каталитическая активность, коррозионная стойкость	Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды (например, топливных элементов), датчики влажности газов, элементы химических реакторов	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO, SiO ₂ , MgO, BaS, CeS, TiB ₂ , ZrB ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC, титаниды

Биокерамика	Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии	Протезы зубов, суставов	Системы оксидов
Термокерамика	Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, коэффициент термического расширения, теплоемкость	Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита	SiC, TiC, B ₄ C, TiB ₂ , ZrB ₂ , Si ₃ N ₄ , BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Механокерамика	Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, коэффициент термического расширения, термостойкость	Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная керамики, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали, бронематериалы	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , SiC, TiB ₂ , ZnB ₂ , TiC, TiN, WC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BN
Ядерная керамика	Радиационная стойкость, жаропрочность, жаростойкость, сечение захвата нейтронов, огнеупорность, радиоактивность	Ядерное горючее, футеровка реакторов, экранирующие материалы, поглотители излучения, поглотители нейтронов	UO ₂ , UO ₂ -PuO ₂ , UC, US, ThS, SiC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BeO
Сверхпроводящая керамика	Электропроводность	Линии электропередач, МГД-генераторы,	Оксидные системы: La-Ba-Cu-O

		накопители энергии, интегральные схемы, железнодорожный транспорт на магнитной подвеске, электромобили	La-Sr-Cu-O Y-Ba-Cu-O
--	--	---	-------------------------

Свойства керамических изделий определяются составом исходного сырья, способом его обработки и формования, условиями обжига заготовки (метод обжига, газовая среда обжига, температурный режим). В основном это достаточно прочные и жесткие материалы, прочностные характеристики которых могут быть сопоставимы с характеристиками металлов. Для керамических изделий характерна химическая стойкость к агрессивным средам, тепловая устойчивость и низкая электропроводность. При температурах выше 1000 °С керамика прочнее любых сплавов, в том числе и суперсплавов, а ее сопротивление ползучести и жаропрочность выше [2]. Механическая твердость и высокие температуры плавления обусловлены большой силой ковалентных и ионных связей кристаллической решетки керамических материалов. Высокое сопротивление деформации связано с сопротивлением кристаллической решетки движению дислокаций. Эти достоинства в сочетании с ее низкой плотностью способствуют существенному упрочнению и в то же время облегчению конструкций, которые имеют в своем составе керамические детали.

Принципиальным недостатком всех керамических материалов является практически полное отсутствие пластичности, хрупкость и сложность обработки. Керамические материалы плохо работают в условиях механических или термических ударов, а также при циклических условиях нагружения. Им свойственна высокая чувствительность к надрезам [2].

Прочность керамики определяется параметрами ее структуры: поровым пространством, фазовым составом, размера и формой частиц твердой фазы, микротрещинами, всегда присутствующими в керамике, и степенью

однородности структуры. Наличие большого количества пор и достаточно крупная кристаллическая фаза увеличивают хрупкость материала и уменьшают его прочность при растяжении. Керамические материалы чрезвычайно чувствительны к малейшим нарушениям микроструктуры, которые становятся источниками зарождения трещин. Для получения прочного керамического материала требуется использовать мелкозернистые порошки (размер менее 3 мкм) и предусматривать наличие однородности и минимальной пористости в обожженных изделиях [3].

Одной из основных характеристик керамики является трещиностойкость. При аттестации хрупких материалов в качестве характеристики их сопротивления к инициированию и распространению трещины используют коэффициент интенсивности напряжений при разрушении K_{IC} [3, 4]. При воздействии нагрузки на твердое тело процесс разрушения включает обычно три стадии – инициирование трещины, ее стабильный рост при возрастающей или постоянной нагрузке и нестабильное распространение трещины. Однако все три стадии разрушения реализуются не во всех материалах. В хрупких материалах, всегда имеющих внутренние дефекты, такие как слабые границы зерен или поверхностные царапины, представляющие собой зародышевые (начальные) трещины, две первые стадии могут отсутствовать. И если инициирование и стабильный рост трещин протекают не всегда, то их нестабильное прорастание всегда является конечной стадией разрушения [5].

Одним из эффективных способов повышения вязкости разрушения керамик является формирование различных гетерогенных структур, способствующих отклонению траектории трещины, ее разветвлению и как следствие повышению диссипации энергии при разрушении. Для этого исходная керамическая матрица усиливается либо волокнами, либо диспергированными твердыми частицами. В результате сочетания разнородных веществ получают материалы, сочетающие в себе исходную прочность керамической матрицы и увеличенную трещиностойкость за счет

армирующих компонентов. Такие материалы называются композиционными материалами или композитами.

1.1.2 Керамоматричные композиты

Композитами называют системы, состоящие из нескольких компонентов. Один из компонентов выступает в качестве основы (матрицы), остальные компоненты являются наполнителями. За основу композита может быть взята полимерная, керамическая или металлическая матрица. Наполнителями выступают тонкодисперсные частицы, волокна, нитевидные кристаллы и др.

Матрица керамических композиционных материалов обеспечивает монолитность, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. В свою очередь армирующие наполнители воспринимают основную долю механической нагрузки. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Сейчас многими исследователями разрабатываются способы получения керамических матричных композитов для преодоления хрупкости и механической ненадежности неармированной керамики [6-17]. Кроме проявления эффекта упрочнения армирующий агент может улучшить и другие свойства материалов (такие как электрическая проводимость, тепловой коэффициент расширения, твердость и устойчивость к резкому нагреву) [6, 7]. Сочетание этих особенностей с преимуществами керамических материалов, такими, как высокотемпературная стабильность, устойчивость к коррозии, малая плотность и электроизоляционные свойства, делает керамические матричные композиты привлекательными функциональными и структурными материалами с множеством потенциальных применений.

Среди армирующих агентов наиболее известен карбид кремния, углерод, оксид алюминия, стабилизированный диоксид циркония и муллит [11-13]. При этом углеродные волокна являются наиболее удачными укрепляющими элементами, которые были найдены, начиная с первых публикаций об их использовании в керамических матрицах в 1960-ых [14, 16, 17]. Трещиностойкость керамических композитов с использованием углеродного волокна и углеродных нанотрубок (УНТ) намного лучше, чем у природной матрицы, это демонстрируют большие объемы литературных данных [8-10, 14, 15]. Авторы выделяют различные механизмы упрочнения, включая разрыв волокна, вытягивание волокна и соединение трещин в композите «мостиками».

Поглощение энергии при разрушении композита осуществляется сразу по нескольким механизмам и зависит от следующих факторов [16]:

- размер, морфология, объемная доля наполнителя;
- степень равномерности распределения наполнителя в матрице;
- прочность границы раздела фаз;
- исходные свойства матрицы и наполнителя.

Доминирующий механизм чаще всего зависит от типа материала матрицы, однако встречаются случаи, когда основной механизм поглощения энергии определить не удастся.

Механизмы взаимодействия волокнистого наполнителя с керамической матрицей

Искривление фронта трещины

При столкновении кончика трещины с наполнителем геометрия ее фронта изменяется, при этом происходит снижение концентрации напряжения в матрице и поглощение энергии. Различают два основных механизма изменения геометрической формы трещины: искривление фронта и отклонение трещины [16].

При высокой прочности наполнителя происходит искривление фронта трещины, коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} уменьшается в области между частицами и увеличивается на самих частицах. При подаче нагрузки коэффициент увеличивается до критического значения, затем трещина прорывается через частицу и продолжает распространяться. При увеличении доли наполнителя в композите увеличивается и влияние изгиба фронта трещины. Степень взаимодействия трещины с наполнителем определяется его вязкостью разрушения и адгезионной прочностью. Углеродные нанотрубки по своему строению являются одними из наилучших наполнителей, так как степень изгиба тем выше, чем больше отношение длины к толщине частиц [16].

Отклонение плоскости трещины

Введение наполнителя в матрицу приводит к тому, что фронт возникающих трещин становится неплоским (рис. 1.1) [18]. При распространении трещины под действием нормальных растягивающих напряжений (по моде I) приводит к появлению сдвиговой компоненты деформации (мода II) и антисимметричной сдвиговой компоненты (мода III). Критические значения K_{IIC} и K_{IIIC} значительно выше, чем значение K_{IC} , поэтому появление этих компонент деформации увеличивает вязкость разрушения композита.

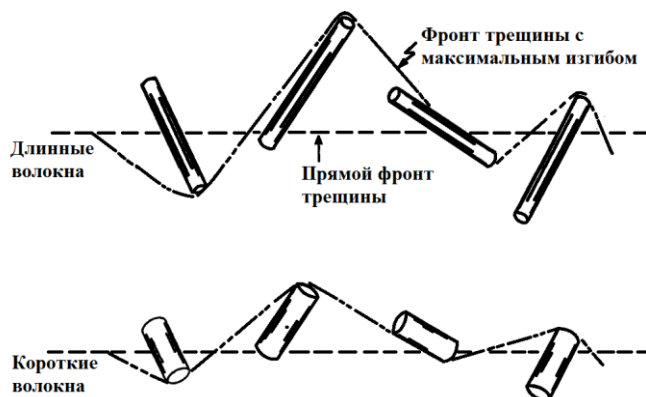


Рисунок 1.1. Схематическое изображение отклонения фронта трещины.

Отслоение волокон наполнителя

Поглощаемая энергия при отслоении волокон (рис. 1.2) может быть весьма значительной, если площадь распространения трещины достаточно велика. Вязкость разрушения увеличивается при увеличении доли длинных волокон, которые имеют высокую прочность. При этом в случае малой адгезионной прочности границы раздела волокон и матрицы механизм отслоения преобладает надо механизмом разрыва волокон.

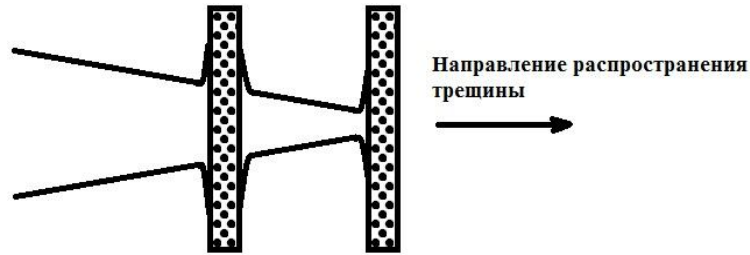


Рисунок 1.2. Схематическое изображение отслоения волокон.

Извлечение волокон из матрицы

Вырывание волокна из матрицы приводит к множеству торчащих концов наполнителя по всей плоскости трещины (рис. 1.3). Это происходит в результате отслоения волокон и последующего их вытаскивания из матрицы (для коротких волокон) или разрыва (для длинных волокон). При извлечении волокон энергия трещины тратится на механическую работу против сил трения. Эта сила может быть велика, особенно в случае использования многослойных углеродных нанотрубок с неровными и поврежденными внешними слоями. Если длина армирующего волокна превышает критическую длину, растягивающее напряжение при распространении трещины достигнет предела прочности, волокно разорвется [18]. В общем случае затрачиваемая энергия при извлечении волокон из матрицы более чем в 2 раза превосходит энергию, необходимую на отслоение, особенно при разрушении длинных волокон.

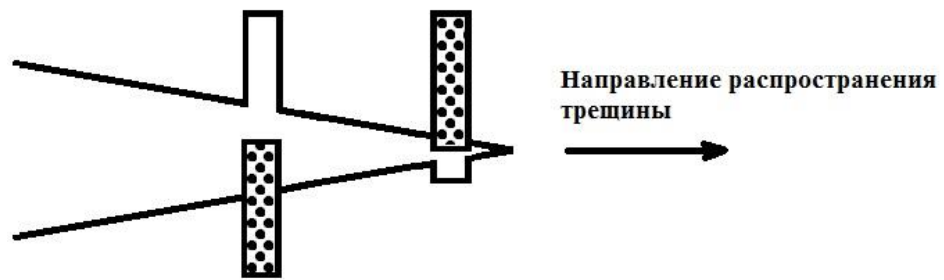


Рисунок 1.3. Схематическое изображение извлечения волокон.

Запаздывающая диссипация энергии

По мере распространения трещины ее берега постепенно расходятся, при этом может возникать ситуация, в которой некоторые волокна не разрушаются, а соединяют берега трещины (рис. 1.4). Такое поведение волокна снижает нагрузку в области кончика трещины, что затрудняет процесс ее распространения. В этом случае процесс диссипации энергии происходит не в зоне предразрушения на кончике трещины, а сзади фронта трещины [16]. Вязкость разрушения увеличивается до тех пор, пока не стабилизируется размер зоны запаздывающего разрушения.

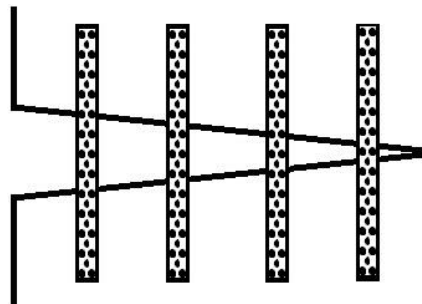


Рисунок 1.4. Схематическое изображение волокон, соединяющих берега трещины.

Увеличению эффективности поглощения энергии по представленным механизмам способствует наличие механической связи между матрицей и армирующим волокном. Для эффективной передачи нагрузки от матрицы к волокну адгезионная связь между ними должна быть достаточно прочной. Однако, если связь будет слишком прочной, то это увеличит хрупкость материала, так как волокна в этом случае не будут отслаиваться от матрицы,

поглощая энергию распространения трещины. Таким образом, адгезионная прочность должна иметь некоторую среднюю величину. В случае слабых или отсутствующих межфазных связей, армирующие волокна могут стать источником микротрещин и приводить к разломам.

Для появления адгезионной связи поверхности армирующего волокна и керамической матрицы должны находиться в непосредственном контакте. При спекании композита матрица часто находится в состоянии, приближенном к расплаву и ключевую роль создания межфазного контакта имеет степень смачиваемости поверхности волокна матрицей оксида алюминия. При хорошей смачиваемости матрица растекается по наполнителю, и заполняет собой неровности поверхности. Это приводит к образованию нескольких видов связей: механической, электростатической, химической.

Механическая связь

Сильная механическая связь компонентов возникает в том случае, если поверхность армирующих элементов является неровной. Например, многослойные углеродные нанотрубки чаще всего имеют кривизну и множественные дефекты на внешних слоях, что позволяет им образовывать с матрицей более прочные связи по сравнению с идеальными однослойными нанотрубками [19]. Это преимущество позволяет использовать более дешевые в производстве многослойные нанотрубки, снижая общие затраты на производство композита.

Электростатическая связь

Такой вид связи образуется между матрицей и наполнителем в случае, если поверхности оказываются разнозаряженными [16]. Разница зарядов ведет к электростатическому притяжению, которое однако действует только на малых расстояниях и требует близкого контакта поверхностей матрицы и наполнителя. Различные поверхностные загрязнения, которые часто

встречаются на внешних слоях как однослойных так и многослойных нанотрубок препятствуют образованию связей такого рода.

Химическая связь

Граничное прилипание легко модифицируется органическими поверхностными агентами [20]. Однако затем требуются высокие температуры для удаления любых органических функциональных групп, которые были введены при кислотной обработке.

1.2 Оксид алюминия

1.2.1 Основные свойства оксида алюминия

Для массового промышленного производства керамических композиционных материалов наиболее перспективным является использование сравнительно недорогого оксида алюминия. Керамические изделия на его основе широко применяются в самых различных сферах человеческой деятельности (табл. 1.1).

В природе оксид алюминия встречается в своей модификации α - Al_2O_3 , минерала, который называют корундом. Так же известны β -, γ - и κ -модификации оксида алюминия, которые переходят в α -форму при нагревании до 1100-1600 °С. Порошок оксида алюминия имеет белый цвет, температура плавления – 2044 °С, температура кипения – 2980 °С, плотность – 3,8-4,1 г/см³. Кристаллическая решетка корунда ромбоэдрическая (рис. 1.5), она представляет собой плотную двухслойную упаковку из ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой размещаются ионы алюминия [21]. Твердость кристаллов оксида алюминия можно сравнивать с твердостью алмаза, твердость по шкале Мооса равна 9 [22].

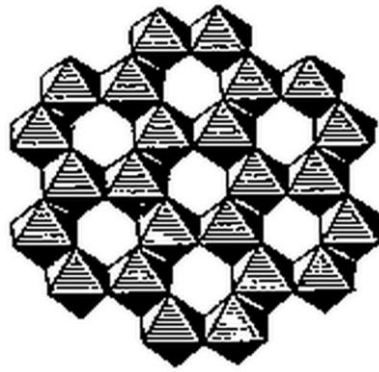


Рисунок 1.5. Кристаллическая решетка оксида алюминия (α - Al_2O_3).

Прочностные свойства оксида алюминия сопоставимы со свойствами карбида кремния и алюмомагнезиальной шпинели, но в то же время этот вид керамики сильно уступает в прочности диоксиду циркония, стабилизированному оксидом иттрия (табл. 1.2).

Таблица 1.2.

Прочностные характеристики видов керамики (по данным компании Вириал, Россия, Санкт-Петербург).

Характеристика	SiC	MgAl_2O_4 (шпинель)	Al_2O_3	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$
Плотность, г/см^3	3,12-3,17	3,57-3,72	3,8-3,9	6,0-6,05
Предел прочности при изгибе, МПа	350-450	250-350	300-350	750-1050
Модуль Юнга, ГПа	390-420	230	370-380	200-210
Твердость по Викерсу (HV), ГПа	23-28	20	19-21	12-13
Трещиностойкость, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	3-4	2,0	3,0-3,5	8,0-10,0

С учетом широкой доступности и дешевизны оксида алюминия этот вид керамики стоит считать наиболее подходящим для организации промышленного производства композитов на его основе. Такие композиты

при малой плотности способны иметь прочностные свойства, близкие к свойствам диоксида циркония [23-25].

На текущий момент оксид алюминия широко применяется для изготовления прочных деталей и конструкций. Увеличение механических характеристик позволит не только улучшить свойства уже используемых изделий, но и заменить дорогостоящую высокоплотную керамику корундовыми керамоматричными композитами. Получение таких материалов открывает путь для внедрения новых технологий.

1.2.2 Области применения корундовой керамики

Существуют области применения керамики, для которых увеличение трещиностойкости и твердости особенно актуально, так как они связаны с большими ударными нагрузками. К таким областям относится изготовление керамических покрытий для высокотемпературных двигателей и бронекерамических пластин.

Высокотемпературные двигатели

Для повышения эффективности двигателей необходимо повышать температуру на входе в двигатель. Чем больше будет температура, тем больше будет составлять КПД такого двигателя. Однако максимально допустимые температуры определяются теплостойкостью материала, из которого изготовлен двигатель. Конструкционная керамика позволяет использовать более высокие температуры по сравнению с металлами. Она является перспективным материалом для двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей [2]. Кроме повышения температуры спекания следует отметить снижение плотности и теплопроводности таких двигателей, повышение термо- и износостойкости. Одновременно с этими положительными качествами керамические двигатели обладают недостатком надежности и стойкости к термически и механическим ударам. Для применения керамики в качестве основы высокотемпературных адиабатных

двигателей необходимо, чтобы они сохраняли устойчивость при температурах 1000-1200 °С, имели прочность при изгибе не менее 800 МПа и трещиностойкость не менее 8 МПа*м^{1/2}. Для газотурбинных эти показатели составляют 1200-1400 °С и 600 МПа соответственно. Такие двигатели сегодня изготавливаются из диоксида циркония и карбида кремния [2, 26]. Однако подобные характеристики могут быть достижимы при успешном армировании менее плотной и более дешевой керамической матрицы оксида алюминия [27-29].

Бронекерамика

Керамика проявляет существенно большую прочность по сравнению с металлами в случае взрывного удара (при высокой скорости нагружения). Скорость нагружения материала превышает скорость движения дислокаций в металле, пластические свойства металла не успевают проявиться, и металл становится таким же хрупким, как керамика (табл. 1.3). Применение керамики в качестве ударопрочной брони обусловлено ее высокой твердостью, модулем упругости и низкой плотностью. Способность керамических материалов не снижать показатели прочности при нагреве позволяет использовать их для изготовления защиты от бронепрожигающих снарядов [2].

Таблица 1.3.

Сравнение свойств ударопрочной керамики и броневой стали

Материал	Плотность, г/см ³	Твердость по Кнупу, ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Модуль упругости, ГПа	Температура плавления, К	Критерий бронестойкости, (ГПа*м) ³ *К/кг
B ₄ C	2,5	30	300	450	3300	5,3*10 ³
TiB ₂	4,5	33	350	570	3400	5,0*10 ³
SiC	3,1	21	200	410	3300	1,8*10 ³

Al ₂ O ₃	3,9	18	370	390	2320	1,5*10 ³
Броневая сталь	7,9	3,5	3000	210	1950	0,5*10 ³

Основным критерием использования того или иного материала в качестве ударопрочной бронекерамики является его себестоимость. Наиболее высокие защитные показатели имеет карбид бора, но при этом стоимость прессования бронепластин из данного материала существенно высока. Этот материал используется для защиты автоматических систем управления вертолетов, экипажа и десанта. Керамику из диборида титана, имеющую наибольшую твердость и модуль упругости, применяют для защиты от тяжелых бронебойных и бронепрожигающих танковых снарядов. Для массового производства бронекерамики наиболее перспективен сравнительно дешевый оксид алюминия. Керамику на его основе используют для защиты живой силы, сухопутной и морской военной техники [2].

Наиболее эффективно себя проявляют многослойные бронепластины. Основная ударная и тепловая нагрузка принимается внешним керамическим слоем, который разрушается, рассеивая основную часть кинетической энергии снаряда. Остаточная энергия поглощается упругой деформацией второго слоя (подложки), в качестве которого может использоваться сталь, дюралюминий или несколько слоев кевларовой ткани. Количество рассеиваемой энергии при разрушении керамической пластины из оксида алюминия можно существенно увеличить за счет использования армирующих элементов [30, 31].

1.2.3 Керамические композиты на основе матрицы оксида алюминия

Дешевизна и распространенность оксида алюминия в сочетании с относительно низкой плотностью открывает широкие перспективы

исследований по улучшению механических свойств данного материала. Эффективное упрочнение корундовой керамики с помощью армирующих элементов способно обеспечить увеличение трещиностойкости до показателей диоксида циркония [23-25]. При этом плотность такого корундового композита может быть существенно снижена, как за счет более низкой плотности самого оксида алюминия, так и за счет низкой плотности наполнителя (например, в случае использования углеродного волокна или нанотрубок).

Для композиционных керамических материалов основная доля механической нагрузки распределяется по армирующему наполнителю. В зависимости от структуры наполнителя композиционные материалы подразделяются на волокнистые (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), слоистые (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями) и дисперсноармированные или дисперсноупрочненные (с наполнителем в виде тонкодисперсных частиц). Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям.

Использование усов карбида кремния (SiC)

Армирование керамических матриц осложнено высокими температурами получения и эксплуатации керамик. Исследования в данной области активизировались с появлением теплостойких керамических волокон и усов карбида кремния. Введение усов карбида кремния в матрицу оксида алюминия снижает коэффициент теплового расширения, увеличивает теплопроводность и вязкость разрушения материала, значительно повышается стойкость к тепловым ударам. Структуру композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ составляют мелкие случайно ориентированные кристаллы оксида алюминия. Модуль Юнга таких композитов возрастает до 400 ГПа [16], трещиностойкость повышается до $4,5 \text{ МПа м}^{1/2}$ [32]. Основное направление

использования данного композита – изготовление режущих инструментов для дерево- и металлообработки [16].

Введение частиц двуокиси циркония (ZrO_2)

Тонкодисперсная двуокись циркония добавляется в матрицу оксида алюминия в количестве 10-20%об. и позволяет увеличить трещиностойкость материала до $6-9,8 \text{ МПа м}^{1/2}$ [16, 33, 34]. Однако при повышении температуры ZrO_2 меняет моноклинную форму на тетрагональную и термически расширяется, что приводит к образованию микротрещин в композите и снижению прочности. Для стабилизации диоксида циркония используется небольшое количество оксида иттрия, который позволяет диоксиду циркония сохранять тетрагональную форму при охлаждении. Оптимальное сочетание этих трех компонентов позволяет получить композит с величиной прочности на изгиб до 800 МПа [16]. Величина микротвердости композитов $Al_2O_3-ZrO_2$ находится в пределах 16-18 ГПа [34]. Недостатком такого материала является непригодность его использования для жидких агрессивных сред, которые провоцируют переход частиц диоксида циркония в моноклинное состояние, разрушая керамическую матрицу.

Иттрий-алюминиевый гранат

Среди малоиспользуемых армирующих добавок к корундовой матрице можно отметить частицы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Синтетический иттрий-алюминиевый гранат используется в основном при изготовлении термоустойчивых конструкций, так как увеличение прочности композита по сравнению с неармированным корундом достаточно незначительны [35]. Использование ИАГ в объеме 10-20 %об. позволяет увеличить показания микротвердости до 20 ГПа, при этом прочность на изгиб таких композитов снижается до 355 МПа. Трещиностойкость такого материала доходит до $5,9 \text{ МПа м}^{1/2}$.

Использование углеродных структур

Луковицеобразные частицы наноалмазов [36] и листовой графен [37, 38] также могут выступать в качестве эффективных армирующих агентов корундовой матрицы. Использование наноалмазов в объеме 5 %об. позволяет повысить трещиностойкость композита до $5,2 \text{ МПа м}^{1/2}$, а прочность на изгиб увеличить до 550 МПа. Для листового графена эти показатели несколько выше, прочность на изгиб увеличивается до 625 МПа, трещиностойкость доходит до $6,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Среди прочих достоинств использования углеродных структур в качестве армирующего агента можно отметить значительное снижение плотности конечного материала и улучшение его трибологических показателей за счет «смазывающих свойств» углерода [38].

Использование углеродных нанотрубок

Наибольшее применение в технике получили композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами и углеродными нанотрубками. Величина отношения диаметра к длине нанотрубки позволяет наиболее эффективно передавать и перераспределять нагрузку в материале.

Для повышения прочности керамики с успехом используются однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, а также углеродных нановолокна [32, 34, 39-41]. Волокнистость структуры этих элементов позволяет им располагаться между зёрнами, оплетать их, образовывать более эффективный каркас, нежели в случае дисперсных углеродных частиц. Величина армирующего эффекта в большой степени зависит от эффективности способа гомогенного распределения частиц в объеме керамической матрицы. При достижении оптимальной микроструктуры материала трещиностойкость может доходить до $16,5 \text{ МПа м}^{1/2}$ [41].

1.3 Углеродные нанотрубки

1.3.1 Структура и свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки – это нитевидные наночастицы из атомов углерода, содержащие протяженную внутреннюю полость. Они образуются при сворачивании графеновых плоскостей (плоских атомных сеток графита) в бесшовные цилиндры диаметром от ~ 1 до 120-150 нм и длиной до нескольких сотен мкм. Если плоскость одна, то такие нанотрубки называют однослойными, если много – многослойными.

Морфология строения многослойных углеродных нанотрубок довольно разнообразна. Они могут быть цилиндрическими или представлять собой рулон, известны такие вариации как «папье-маше» (рис. 1.6). Отдельные УНТ, составляющие слои многослойных УНТ отличаются своей хиральностью, что помогает поддерживать одинаковую величину межслоевого расстояния [42].

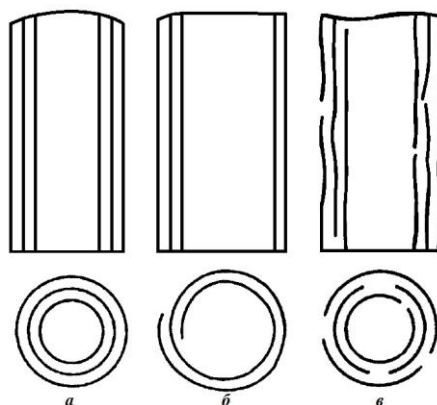


Рисунок 1.6. Схема строения основных типов многослойных УНТ (а – русская матрешка, б – рулон, в – «папье-маше») [42].

В процессе роста нанотрубки могут приобретать различного вида дефекты. Появление 5- или 7-членных циклов вместо 6-членных ведет к изменению диаметра, искривлению и изгибу УНТ. Чаще всего это происходит при больших скоростях процесса синтеза. В этом случае наблюдается образование изогнутых, разветвленных, кольцеобразных, змеевидных, спиральных УНТ и УНТ переменного диаметра [42]. Избежать

большого количества дефектов или «залечить» уже сформировавшиеся частично возможно с помощью повышения температуры синтеза или нагрева до 2500 °С в инертной среде.

Внутреннее строение многослойных углеродных нанотрубок довольно разнообразно [43]. Слои графена могут располагаться перпендикулярно или под углом к оси волокна, образовывать внутренние перемиčky (рис. 1.7) [42].

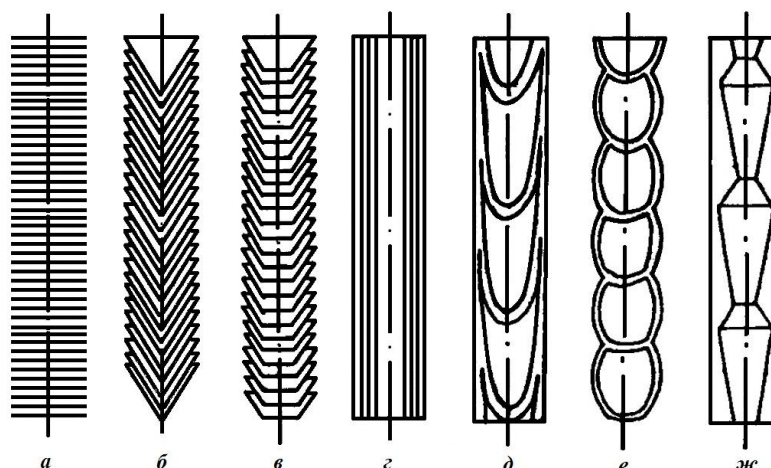


Рисунок 1.7. Морфологические разновидности углеродных нанотрубок и нановолокон. а – нановолокно «столбик монет», б – нановолокно «елочной структуры» («рыбья кость»), в – нанотрубка «стопка чашек», г – нанотрубка «русская матрешка», д – бамбукообразное нановолокно, е – нановолокно со сферическими секциями, ж – нановолокно с полиэдрическими секциями [42].

В литературе [42, 43] описываются многочисленные варианты структур второго и третьего порядков для углеродных нанотрубок и волокон: жгуты, кольца из сростков, Н-, Т-, У-образные, ленточные, спиральные, древовидные, спрутообразные, бусообразные и другие.

По механическим свойствам нанотрубки заметно превосходят большинство других материалов. Идеальная однослойная нанотрубка имеет величину Модуля Юнга до 1,25 ТПа. При наличии дефектов это значение резко уменьшается и составляет около 100 ГПа. Модуль Юнга многослойных нанотрубок достигает 1,3 ТПа, для нановолокон это всего 800 ГПа [42].

Проявление нанотрубками исключительной эластичности позволяет изгибать их до образования узлов, которые способны впоследствии полностью выпрямляться (возможны повторения операции сгибания несколько сотен раз). Это свойство отличает УНТ от большинства других прочных материалов, которые являются весьма хрупкими. Сравнение свойств нанотрубок с близкими по прочности материалами представлено в табл. 1.4. [42]

Таблица 1.4.

Сравнение механических свойств углеродных материалов и стали.

Характеристика	Графит	Углеродное волокно	Многослойные УНТ	Однослойные УНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочности, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Использование исключительных прочностных свойств углеродных нанотрубок особенно актуально в области повышения прочности хрупких материалов, таких как керамические материалы. Доступные в больших количествах многослойные углеродные нанотрубки способны в несколько раз повысить показания трещиностойкости композита по сравнению с неармированной керамической матрицей [23-25].

1.3.2 Производство углеродных нанотрубок

По данным исследовательской компании BCC Research (США) мировое промышленное производство углеродных нанотрубок в 2014 году составило 158,6 миллионов долларов США (по данным отчета компании за июнь 2015 года) [44]. Предполагается, что в 2015 году он увеличится до 167,9 миллионов долларов, а к 2019 году составит 670,6 миллионов. Совершенствование технологии многотоннажного производства углеродных нанотрубок позволяет, как увеличивать качество продукта, так и снизить его себестоимость. Аналитическая компания Markets and Markets (США) прогнозирует снижение стоимости килограмма однослойных нанотрубок до 30-40 долларов к 2016 году [45], что почти в 300 раз меньше, по сравнению с их стоимостью десятью годами ранее. Наиболее крупными мировыми производителями углеродных нанотрубок являются (по данным за 2015 год) [45]: Arkema (Франция), CNano Technology Ltd. (США), Hyperion Catalysis International Inc. (США), Nanocyl S.A. (Бельгия), Showa Denko K.K. (Япония). Крупнейшее российское производство углеродных нанотрубок представлено компанией OCSiAl. Пилотная промышленная установка «Graphetron 1.0», функционирующая в Центре наномодифицированных материалов Технопарка Новосибирского Академгородка, позволяет получать до 10 тонн графеновых нанотрубок в год [46].

Основными методами производства УНТ можно считать химическое осаждение из газовой фазы, дуговой синтез (электродуговой синтез в атмосфере инертных газов с применением графитовых электродов) [47] и лазерную абляцию [48, 49]. Последние два метода основаны на процессе образования нанотрубок из паров углерода [50]. При использовании дугового синтеза возможны вариации использования дуги переменного тока и электродов одинакового диаметра, что сильно влияет на процесс и приводит к тому, что продукт образуется не на электродах, а на стенках камеры. Лазерный синтез углеродных нанотрубок проводят в длинной цилиндрической трубе, в центре которой помещен графитовый стержень.

Нагревая трубку до 1200°C и подавая в нее аргон (изначально труба заполнена вакуумом), стержень облучают лазерным пучком. При этом продукты испарения со стержня (многослойные нанотрубки) оседают на водоохлаждаемом сборнике, стенках трубы и задней стороне облучаемого стержня [51].

Кроме испарения графита в качестве метода синтеза УНТ широко известен каталитический пиролиз углеводородов [51-54]. Продуктами пиролиза могут быть слои аморфного углерода или графита вокруг частиц катализатора, углеродные волокна и нанотрубки. Длина нанотрубок и их качество зависят от длительности процесса, температуры, давления, природы катализатора и его количества. Чаще всего в качестве углеводорода используется ацетилен [52], метан, [53] и бензол [54].

Лазерная абляция и дуговой метод приводят к образованию высококристаллических УНТ с низкой концентрацией дефектов и хорошими механическими свойствами, при этом они получаются относительно грязными с высоким содержанием нежелательных углеродных примесей. Оба эти метода работают в масштабе граммов и достаточно дорогостоящи. Это приводит к невозможности их использования при разработке технологии изготовления композитов в промышленных масштабах. Для решения этой задачи требуется использование метода, позволяющего получать углеродные нанотрубки по низкой цене, в идеале без сложных этапов очистки. Химическое осаждение из газовой фазы в достаточной мере удовлетворяет поставленным условиям. Этот метод является основным способом производства углеродных нанотрубок для композитных материалов, как в лаборатории, так и в промышленном производстве [44, 49, 55, 56]. Материалы, полученные химическим осаждением из газовой фазы, содержат остаточные частицы катализатора и аморфный углерод, но являются относительно чистыми [57].

Производство УНТ в РХТУ им. Д.И. Менделеева

Для исследований, направленных на получение композиционного материала Al_2O_3 -УНТ, были использованы углеродные нанотрубки, полученные в РХТУ им. Д.И. Менделеева [58-60]. Нанотрубки получали методом химического осаждения из газовой фазы в полупромышленном шнековом реакторе непрерывного действия. Данная установка предназначена для получения методом каталитического пиролиза углеводородного сырья двух целевых продуктов: углеродных нанотрубок (30-50 г/час) и водорода (100 л/час). Реактор обладает преимуществом непрерывного получения продуктов, однородных по составу и свойствам, а также может осуществлять работу в замкнутом контуре, проводя рецикл реакционных газов.

1.3.3 Диспергирование углеродных нанотрубок

Методы производства УНТ часто приводят к получению структур, которые имеют различные длины, диаметры и являются физически и/или химически переплетенными. Физическая запутанность УНТ определена тем, что отдельные нанотрубки могут быть переплетены, вплетены, или образовывать петли вокруг других нанотрубок. В процессе роста могут также происходить "химические" переплетения, которые объясняются притяжением поверхностей нанотрубок, их прилипанием, или самопроизвольной агрегацией. Например, однослойные УНТ как правило связываются в пучки, которые позволяют им минимизировать поверхностную энергию отдельных труб [61].

Использование таких сильно переплетенных углеродных нанотрубок приводит лишь к незначительным усовершенствованиям прочностных характеристик. Агломераты являются препятствием для большинства применений УНТ. Они мешают образованию в объеме упрочняемого материала трехмерного каркаса, который способен эффективно нести механическую нагрузку или выполнять транспортные функции. В

большинстве случаев агломерация углеродных нанотрубок приводит к полной потере всех полезных свойств, а в некоторых случаях к ухудшению свойств конечных композиционных материалов [61]. Разделение спутанных нанотрубок является важнейшей задачей, успех решения которой определяет принципиальную возможность применения УНТ в качестве армирующего элемента.

Углеродистые поверхности имеют тенденцию притягиваться друг к другу за счет сил Ван-Дер-Ваальса, что существенно усложняет проведение их дисперсии. Молекулярные силы между УНТ влияют на хиральность и поверхностное искривление [62]. Сильно изогнутый лист графита, такой как стенка УНТ, напрягает двойные связи, приводящие к sp^2/sp^3 орбитальной гибридизации. Двойные связи имеют частично одинарный характер, и, следовательно, связи частично ненасыщенны. Это явление объясняет явное притяжение между УНТ. Однако, данный эффект наиболее актуален для однослойных и малослойных нанотрубок, для многослойных УНТ он практически не наблюдается [63].

Кроме того, что поверхности углеродных нанотрубок притягиваются друг другу молекулярными силами, чрезвычайно высокое соотношение диаметра к длине УНТ в сочетании с ее высокой гибкостью резко увеличивают возможности их переплетения. Запутанные агрегаты могут быть с трудом рассеяны без повреждения внешних слоев, при некоторых способах диспергации возможно даже их частичное разрушение. Чем длиннее углеродная нанотрубка, тем более она подвержена разрушению.

Существует два различных подхода к получения дисперсии нанотрубок: механический и химический. Механические методы получения дисперсии, например, ультразвуковое воздействие, отделяют УНТ друг от друга, но могут также во время обработки дробить их на части, уменьшая величину отношения длины к диаметру. Химические методы используют поверхностно активные агенты или функционализацию (присоединение функциональных групп к внешним стенкам и/или концам углеродных

нанотрубок) для изменения поверхностной энергии УНТ. Это позволяет улучшать смачивание поверхности нанотрубки или снижать их способность к слипанию, уменьшая тенденцию к агломерации. Однако стоит отметить, что агрессивная химическая функционализация, такая как использование чистых кислот при высоких температурах, может приводить к полному химическому разрушению УНТ, следует строго контролировать время воздействия.

Использование ультразвука (механический метод)

Ультразвук является общим инструментом, который используют, чтобы разбить совокупности УНТ во время очистки, смешивания, и других типов методов обработки растворов. Ультразвук рассеивает твердые частицы прежде всего через образование локальных зон низкого давления, локальное кипение пузырьков в этих зонах и последующее их лопанье. Ультразвук жидких сред инициирует три физических механизма: кавитацию жидкости, локальное нагревание, и формирование свободных радикалов. Кавитация, формирование и разрывы пузырей обеспечивают образование дисперсии твердых частиц. Образование пузырей на поверхности твердых частиц и их быстрое увеличение в размере заставляет частицы отделяться друг от друга. Они могут оставаться отделенными после лопанья пузыря в том случае, если они смочены жидкой фазой и если объем фракции наночастиц в жидкой фазе достаточно низок, для того чтобы было возможно их движение. Частота ультразвука определяет максимальный размер пузырька в жидкости. Низкая частота (приблизительно 20 кГц) вызывает большие пузыри и высвобождение большей энергии при их лопанье. Увеличение частоты уменьшает размер пузыря и нуклеацию, поэтому кавитация уменьшается. Кавитация вообще не наблюдается во многих жидкостях при частотах ультразвука больше, чем 2,5 МГц [61].

Существует два типа ультразвуковых установок: ультразвуковая ванна и ультразвуковой рожок. Ультразвуковая ванна имеет более высокую частоту

излучения (40-50 кГц), чем ячейка дисмембраторного рожка (22-25 кГц). Она не провоцирует только одну кавитационную зону, как делает рожок, и энергия оказывается более однородно рассеянной по всей жидкой фазе. При этом за счет более высокой частоты ультразвукового воздействия общий эффект получается ниже, нежели при использовании рожка.

Наконечник ультразвукового рожка колеблется при постоянной частоте с переменной мощностью, воздействующей на жидкую фазу. Быстрое колебание наконечника рожка порождает коническую область высокой энергии в жидкости. Растворитель в этой конической области подвергается местному кипению и разрывам пузырьков, это является основным механизмом, с помощью которого ультразвуковая энергия рассеивается в материале. Колебания наконечника наряду с быстрым появлением и разрывом пузырей вызывают поток, который движется в направлении от наконечника палочки и затем снова повторно рециркулирует через коническую зону. Размер зоны и локальная скорость областей зависит от точки кипения растворителя, вязкости жидкой фазы, приложенной энергии, геометрии сосуда и положения рожка [61].

Объем фракции УНТ в растворителе также имеет влияние на процесс диспергирования. Жидкости с высокой вязкостью (полимерные растворы или пасты) не могут быстро рециркулировать в зоне ультразвуковой обработки, а УНТ при этом смещаются к зоне с наименьшей вязкостью. При этом нанотрубки могут захватывать газовые пузыри и создавать сеть, которая препятствует рециркуляции растворителя. Все эти эффекты приводят к низкой эффективности дисперсии большого количества УНТ в вязких растворителях.

Не стоит исключать факт разламывания нанотрубок на более мелкие при воздействии ультразвука [64]. Когда стенки трубы ломаются при разрыве, то могут появиться трещинообразные разломы и рваные края внешних стенок. Ультразвук создает расширение и отшелушивание или фракционирование графитовых слоев многослойных УНТ. Разрушение

многослойных УНТ начинается на внешних слоях и едет по направлению к центру. Таким образом, многослойные УНТ со временем становятся не только короче, но и тоньше. После такого воздействия часть нанотрубок имеет стенки, которые содержат разрывы, волнистость, и необратимые изгибы [65]. Ультразвук также может изменить и другие свойства. Например, он понижает температуру начала окисления от 600 °С до 500 °С для многослойных УНТ [66]. Поэтому морфология диспергированных УНТ в суспензии и изначальная морфология могут сильно отличаться.

Механическое измельчение (механический метод)

Как правило, механическое измельчение в шаровых мельницах используется для уменьшения распределения УНТ по длинам и диаметрам, а также для раскрытия запаянных концов УНТ с целью увеличения сорбционных способностей этих углеродных структур [67]. Этот способ обеспечивает эффект разбиения пучков и одновременно укорачивает длину нанотрубок, что приводит к уменьшению их способности к агрегации. Однако при длительном воздействии измельчения в шаровой мельнице происходит сильное разрушение внешних стенок УНТ, что в свою очередь приводит к появлению большого количества аморфного углерода [65], присутствие которого сильно уменьшает качество получаемого углеродного материала. Такой способ считается слишком разрушительным, негативные последствия механического воздействия на нанотрубки слишком велики.

Функционализация УНТ (химический метод)

Если поверхность УНТ подвергается изменению с помощью функционализации, то это оказывает сильное влияние на взаимодействие УНТ со средой диспергирования. При этом типе воздействия на УНТ можно выбрать определенную функциональную группу, позволяющую улучшить дисперсию УНТ в определенных растворителях. Такой подход обеспечивает гибкость в создании новых гибридных композитов. Например, с помощью

ковалентно присоединенных к боковым стенкам алкеновых групп увеличивается растворимость в органических растворителях, таких как тетрахлорфуран, хлороформ, диметилформаид [68, 69].

Самым распространенным химическим воздействием на УНТ является обработка различными кислотами (плавиковая, азотная, серная) [70, 71]. Обычно УНТ кипятят или вымачивают в кислоте в течение нескольких часов. При этом сначала устраняются металлические частицы катализатора, которые остались после синтеза УНТ, далее удаляется аморфный углерод и другие нежелательные углеродистые частицы. Окисление УНТ может приводить к их разрушению в местах с высокой плотностью повреждений стенок УНТ, это приводит к образованию более коротких и соответственно более морфологически качественных УНТ [72]. Однако такое воздействие является еще более разрушающим, чем измельчение в шаровых мельницах. Кислотное воздействие утончает нанотрубки и ухудшает их прочность примерно на 15 % [72], поэтому данный вид воздействия следует применять с осторожностью и непродолжительное время.

Использование поверхностно активных агентов (химический метод)

Цель использования поверхностно активных агентов – это получение эффективных покрытий у диспергируемых частиц, которые обеспечат электростатическое или стерическое отталкивание для уравнивания сил притяжения Ван-дер-Ваальса. В случае с углеродными нанотрубками электростатическое отталкивание, обеспеченное адсорбированными поверхностно активными агентами, стабилизирует УНТ против сильного притяжения сил Ван-дер-Ваальса между трубками, следовательно, предотвращая их повторную агломерацию. Поверхностно активные вещества адсорбируются на поверхности УНТ, приводя к тому, что отталкивающие силы становятся преобладающими над силами притяжения. Этот баланс отталкивающих и притягивающих сил создает термодинамически устойчивую дисперсию, которая способна к разделению УНТ из связок на

отдельные УНТ. В качестве таких поверхностно активных агентов для УНТ обычно используют додецилсульфат натрия, поливиниловый спирт, додецилтриметиламмоний бромид, Декстрин, Гуммиарабик [61].

Для поверхностно активных агентов существует проблема их удаления после получения дисперсии. Чаще всего эти вещества являются нежелательными в конечном продукте и должны быть удалены на одной из стадий его получения. К сожалению, такая задача во множестве случаев может оказаться неразрешимой.

In situ производство УНТ

Еще один способ получения дисперсии УНТ состоит в том, чтобы попытаться вырастить их прямо на матрице упрочняемого материала. Выращивание УНТ на поверхности керамических порошков является одной из распространенных техник распределения УНТ во всем объеме матрицы. При этом возможно получение не только гомогенного распределения УНТ, но и избежание образования агломератов УНТ. Этот способ подходит для композитов с матрицей из оксида металла, например, таких как Al, Fe, Co, Ni. Эти металлы являются катализаторами при росте УНТ методом химического газофазного осаждения. *In situ* выращивание УНТ имеет своим недостатком тот факт, что для роста УНТ необходимо применение смеси катализаторов и остаточные частицы катализатора трудно удаляются из итоговой порошковой смеси. Эти частицы могут резко ухудшать прочностные характеристики получаемых материалов [74, 75].

На практике проблема агрегации УНТ чаще всего решается подбором подходящей среды ультразвукового диспергирования [76, 77]. Под действием ультразвука запутанные углеродные структуры разбиваются на более мелкие, а жидкая среда способствует снижению эффекта повторной реагрегации после прекращения ультразвукового воздействия.

Наиболее распространенным видом среды диспергирования УНТ являются органические растворители. Большинство исследователей используют метанол, этанол [78], ацетон, поливиниловый спирт [79, 80], диметилсульфоксид, дихлорбензол, амины ароматического ряда бензола, хлороформ, тетрагидрофуран, толуол, додецилсульфат натрия [81, 82], этиленгликоль [85], а так же некоторые другие растворители [80, 84-86].

Для изготовления керамических композитов наиболее часто используется водный раствор этанола [76, 85-88]. Однако отмечается, что данный растворитель не позволяет избежать быстрой реагрегации. Удачным вариантом растворителя признан диметилформамид [85]. Он позволяет не только получить однородную дисперсию углеродных нанотрубок, но и не допускает реагрегации в течение нескольких недель. Диметилформамид широко применяется в процессах получения полимерных композитов [89-94], его использование в процессе приготовления керамических композитов представлено в малом количестве [84, 85].

1.4 Керамический композит Al_2O_3 -УНТ

1.4.1 Гомогенное распределение компонентов композитного порошка

Гомогенность – это характеристика, определяющая степень отличия физических и механических свойств некоторого малого объема материала и его средних свойств. Неоднородность системы существенно снижает прочность, которая определяется прочностью самой слабой части композита.

Одной из важнейших задач при производстве композиционных материалов, которые армированы углеродными нанотрубками, является получение гомогенного распределения нанотрубок в матрице. Необходимо, чтобы нанотрубки были не только отделены друг от друга, но и наиболее однородно распределены по всему объему композита. При выполнении этого условия каждая углеродная нанотрубка будет подвергаться нагрузке

индивидуально, нагрузка будет сосредоточена в граничной области между нанотрубкой и матрицей [52].

После подбора наилучшего способа получения однородной дисперсии УНТ, необходимо также выбрать способ их распределения в матрице: смешивание суспензии нанотрубок с керамическим порошком, коллоидной керамической суспензией или золь-гель прекурсором. Чаще всего способ распределения армирующего агента базируется на использовании смесителей, ультразвуковой обработке, растирании в мельницах. Для получения стабильной однородной смеси поверхность УНТ может подвергаться функционализации, а керамический порошок – воздействию поверхностно активных агентов. Альтернативным способом является синтез УНТ на поверхности керамических частиц.

Метод смешения на молекулярном уровне (molecular level mixing)

Несколько работ [95-97], посвященных изучению метода смешения на молекулярном уровне, представляют этот способ получения равномерного распределения углеродных нанотрубок в объеме керамического композита Al_2O_3 -УНТ как один из наиболее удачных методов. Однако этот процесс требует функционализации УНТ, которая приводит к ухудшению их механических свойств и, следовательно, к ухудшению максимально возможных механических свойств получаемого композита. Модуль упругости УНТ постепенно уменьшается с увеличением степени функционализации (из-за появления sp^3 -гибридизированных областей) [96]. Также можно отметить, что максимальная сила сжатия для функционализированных описываемым способом нанотрубок уменьшилась на 15% из-за отталкивающей силы при функционализации [97]. Еще одним аргументом против использования этого метода может послужить факт агломерации УНТ при использовании больших концентраций армирующих частиц (более чем 1,8 % об.) [95].

Золь-гель метод

Некоторые авторы [98] обнаружили, что золь-гель процесс – это эффективный способ для получения гомогенной дисперсии УНТ в матрице Al_2O_3 . Прочность композита по сравнению с неармированным корундом увеличилась на ~10 % путем введения 1,5 %об. УНТ. Однако, как и смешение на молекулярном уровне, золь-гель метод также приводит к реагрегации пучков нанотрубок при введении более высокой концентрации (> 3,3 %об.). Это приводит к снижению прочности вследствие неоднородности композиционного материала. Другие авторы [99] указывают, что малая прочность объясняется тем, что золь-гель процесс не может обеспечить достаточно прочное соединение между поверхностями нанотрубок и частиц оксида алюминия.

Метод гетерокоагуляции

Процесс гетерокоагуляции при получении гомогенной дисперсии УНТ в матрице Al_2O_3 состоит в покрытии углеродных нанотрубок частицами оксида алюминия, используя электростатическую силу притяжения, возникающую при содействии поверхностных активных агентов (ПАВ) [100, 101]. Авторы работ говорят о получении равномерного распределения нанотрубок в матрице (2 % масс.) и улучшении прочности на 25 %. Недостатком этого метода можно считать необходимость использования ПАВ, что может привнести нежелательные примеси, и, следовательно, снизить механические свойства композита [102, 103].

Сушка при распылении

Авторы работы [104] использовали метод сушки распылением, чтобы рассеять УНТ с нанопорошком Al_2O_3 для формирования композитного порошка с частицами сферической формы. Сушка распылением включает в себя предварительное смешивание керамического порошка и УНТ в водном растворе поливинилового спирта. Композитный шликер впоследствии сушат с помощью горячего газового распыления в специальной камере.

Дальнейшие исследования [105] показали, что УНТ были равномерно распределены как на поверхности, так и в центре полученных сферических агломератов. Недостатком этого метода является повышенная пористость полученных агломератов (30-40 %) и соответственно большой процент остаточной пористости после спекания.

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD)

Было проведено несколько исследований по получению композита Al_2O_3 -УНТ при условии выращивания нанотрубок на поверхности порошка оксида алюминия [106]. Хотя у CVD-метода есть недостатки, связанные с низкой скоростью и малым выходом чистого продукта (УНТ), он позволяет получить равномерное распределение армирующих частиц. В исследовании [106] прочность полученного композита увеличилась на 11,6 % при содержании УНТ около 1,5 % масс. Низкие показатели прочности могут объясняться влиянием остаточного катализатора (использовался нитрат железа (+3) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)). Металлический катализатор может влиять на морфологию нанотрубок (приводить к появлению дефектов на стенках нанотрубок, помещать графитизации стенок или стать включением в растущей нанотрубке) и быть нежелательным включением в конечном материале [107].

1.4.2 Спекание композитного порошка Al_2O_3 -УНТ

Конечная структура композита и его механические свойства зависят от множества факторов. Метод спекания и фазовый состав порошка являются определяющими при формировании структуры материала. Кинетика спекания в значительной степени зависит присутствия фаз другого вещества и наличия полиморфных форм [108]. Во время спекания смеси порошков из δ - и γ -оксида алюминия происходит фазовый переход в α -форму. Этот процесс сопровождается выраженной рекристаллизацией и соответствующим аномальным ростом зерна. Для компенсации эффектов фазового перехода

требуется существенное повышение температуры спекания для удаления крупных сферических пор [109]. Консолидация зерен α -оксида алюминия происходит быстрее всех остальных полиморфных форм оксида, этот эффект описывается в работе [110]. Крупные кристаллы α -формы спекаются быстрее наноразмерных кристаллов γ -формы.

Активаторы спекания (MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 ,) могут ослаблять нежелательные процессы, протекающие во время спекания порошка оксида алюминия. Легирование матрицы той или иной добавкой позволяет сократить конечный размер зерен за счет замедления процесса рекристаллизации, увеличить микротвердость спеченной керамики, уменьшить температуру спекания [108]. Литературные данные предоставляют широкий спектр работ по изучению применения активирующих добавок для улучшения структуры и свойств керамики на основе матрицы оксида алюминия [108-117].

На практике для изготовления прочной конструкционной корундовой керамики чаще всего применяется легирующая добавка MgO (0,1 – 1 %масс.), которая уменьшает степень рекристаллизации при спекании порошка оксида алюминия. Авторы [111] исследовали минимальные количества легирующей добавки MgO . Ими было установлено, что незначительное количество оксида магния (0,005 %масс.) не влияет на скорость роста кристаллов, аномальный рост не наблюдался только при достижении 0,04 %масс. В работах [110] и [111] аномальный рост зерна предотвращается добавлением MgO в размере 0,1 и 0,25 %масс. соответственно.

Содержание MgO в матрице оксида алюминия способствует облегчению объемной и поверхностной диффузии, увеличению подвижности пор, снижению анизотропии границ. Это приводит к увеличению скорости уплотнения прессовки, преобладанию механизма уплотнения над механизмом роста зерна [112].

В случае если легирующая фаза MgO является мелкодисперсной, это стимулирует реакцию дефектообразования внутри наноструктурного оксида алюминия и способствует образованию алюмомагнезиальной шпинели на границах зерен, которая тормозит транспорт вещества через границу зерен, что в свою очередь, вызывает замедление процесса рекристаллизации [113]. Кристаллы корунда при этом приобретают более изометрическую форму.

Методы спекания

В настоящее время основными методами спекания керамических материалов являются: спекание без приложения давления, метод горячего прессования, спекание с помощью микроволнового излучения и искровое плазменное спекание [114-129]. Выбор способа спекания порошковой прессовки зависит от требуемых свойств композиционного материала. Спекание без приложения давления позволяет получать как пористые, так и беспористые детали практически любой формы и размера. Методы, использующие приложение давления к прессовке более ограничены как в размерах, так и в сложности получаемых конструкций. Они позволяют получить небольшие детали с однородной мелкозернистой микроструктурой и превосходными механическими свойствами.

Спекание без приложения давления

Спекание керамических изделий предполагает предварительное холодное изостатическое прессование порошка для формирования изделия необходимой формы. Жидкостное холодное изостатическое прессование применяется в случаях объемных деталей сложной формы. Резиновая оболочка с керамическим порошком помещается в сосуд с жидкостью и подвергается высокому давлению. Для сухого изостатического прессования также используется сосуд высокого давления. Данный вид прессования используется для формирования небольших деталей с простой геометрией [118]. Среди преимуществ изостатического прессования можно отметить

возможность получения однородной прессовки, что положительным образом в дальнейшем сказывается на характере усадки изделия. Применение обычного гидравлического прессования не позволяет получить равномерное распределение плотности по всем объему материала.

Спрессованные образцы спекаются в муфельных печах с различными температурными режимами. В качестве среды спекания возможно использование вакуума, инертных газов или обычного воздуха.

Структура материалов, полученных с помощью спекания без приложения давления, сильно зависит от режима спекания. Длительное температурное воздействие компенсирует отсутствие давления, но при этом вызывает процессы рекристаллизации, которые приводят к нарушению однородности микроструктуры материала и снижению целевых прочностных характеристик. Сильная зависимость микроструктуры конечного материала от температурного режима приводит к сложностям при получении многофазных керамик и композиционных материалов с большой долей армирующих элементов [119, 120].

Горячее прессование

Одним из распространенных методом спекания, предполагающих применение давления, является метод горячего прессования и метод горячего изостатического прессования [121-123]. Данный метод позволяет одновременно производить и спекание и прессование порошковых материалов. За счет этого повышается конечная плотность изделий и уменьшается средний размер зерна за счет более короткого временного цикла процесса компактирования. Сокращение времени спекания обуславливается аддитивностью силы давления формования и движущих сил спекания. Изделия, полученные горячим прессованием имеют минимальную пористость и мелкозернистую однородную структуру, что в значительной мере влияет на механические свойства материала. Усталостная прочность изделий, полученных данным методом максимальна. Горячее прессование

широко применяется для получения прозрачной керамики, а также керамики, армированной большим количеством упрочняющих агентов [124].

Среди недостатков метода можно отметить невозможность получения изделий сложной формы и большого размера. Необходимость использования дорогостоящего оборудования также ограничивает области применения горячего прессования.

Искровое плазменное спекание

В настоящее время технология искрового плазменного спекания является новой, набирающей популярность техникой спекания порошковых материалов [125-129]. Ее использование позволяет снизить максимальную температуру и сократить общее время компактирования порошковых прессовок до нескольких минут, что в значительной мере влияет на микроструктуру получаемых образцов. Эффективный контроль за процессом спекания позволяет получать образцы с высокой относительной плотностью, малым размером зерна и пониженным содержанием примесей, которые удаляются с поверхности во время спекания [125]. Низкая чувствительность данной технологии к температурному режиму позволяет успешно проводить исследования по получению многофазных керамических материалов и керамических композитов (например, керамических композитов с содержанием УНТ более 10 %об.) [127-129].

1.5 Моделирование структуры и свойств композита Al_2O_3 -УНТ

1.5.1 Описание физических процессов во время спекания

Спекание порошковых тел является сложным процессом, который может протекать как в твердой, так и в жидкой фазе. При спекании многокомпонентных систем в зависимости от температуры спекания та или иная фаза может находиться в твердом или жидком состоянии. Кроме твердофазного спекания и спекания с участием жидкой фазы существует

также вязко-текучее спекание [130], которое характеризуется уплотнением прессовки вязким потоком жидко-зерновой смеси, без какого-либо изменения формы зерна. В случае спекания керамической матрицы оксида алюминия, армированной углеродными нанотрубками, процесс уплотнения протекает по механизмам твердофазного спекания.

Движущей силой процесса спекания является стремление к сокращению общей поверхностной энергии порошкового тела [130]. Это происходит за счет уплотнения и роста зерна. При уплотнении прессовки происходит замещение границы типа твердое/газ на границу типа твердое/твердое, то есть уменьшение общей поверхностной энергии идет за счет уменьшения свободной площади поверхности прессовки. Укрупнение зерна за счет объединения нескольких зерен также приводит к уменьшению общей площади поверхности.

Весь процесс спекания можно разделить на три фазы (рис. 1.8):

1. Начальная стадия спекания, характеризуется малой плотностью (менее 60 %) и обширной разветвленной сетью пор. На этой стадии происходит активное образование и рост межчастичных контактов или перешейков. Зерна на этой стадии достаточно подвижны, поэтому скорость усадки высока.
2. При достижении промежуточной стадии спекания рост перешейков продолжается, плотность постепенно возрастает до 93 %. Сеть пор становится меньше, постепенно объем пор уменьшается, некоторое количество пор становятся изолированными. Скорость усадки на промежуточной стадии снижается, зерна гораздо менее подвижны по причине образования большого количества перешейков.
3. На конечной стадии спекания перешейки между частицами практически перестают расти, плотность достигает 93-100 %. Материал достаточно плотный, могут присутствовать отдельные изолированные поры, которые постепенно уменьшаются под

действием диффузионных механизмов. Скорость усадки крайне мала.



Рисунок 1.8. Изменение относительной плотности прессовки во время спекания.

Выделяют шесть основных механизмов переноса вещества при спекании (рис. 1.8) [131]:

Механизм вязкого течения. Данный механизм описывает направленное перемещение атомов из объема зерен к области контактного перешейка. Площадь сечения перешейка увеличивается, центры зерен сближаются (идет усадка). Скорость уплотнения по механизму вязкого течения определяется коэффициентов вязкости.

Механизм объемной диффузии. Перенос вещества происходит от выпуклых частей зерен к области, прилегающей к вогнутой поверхности межчастичного контакта. Центры зерен не сближаются, усадки не происходит.

Механизм объемной диффузии. Атомы вещества переносятся из объема зерен на границу между зернами. Рост площади контакта сопровождается усадкой.

Механизм поверхностной диффузии. Перенос вещества идет за счет диффузии атомов вдоль поверхности зерен (от выпуклых частей к вогнутым). Сближения центра зерен при этом механизме не наблюдается.

Механизм переноса вещества через газовую фазу. Перенос вещества происходит под влиянием разности равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков профиля контактирующих зерен. Скорость процесса зависит от коэффициента диффузии в газовой фазе, центры зерен не сближаются.

Механизм граничной диффузии. Механизм описывает диффузию вдоль границы между зернами, перенос вещества идет по направлению к перешейку и сопровождается сближением центров зерен.

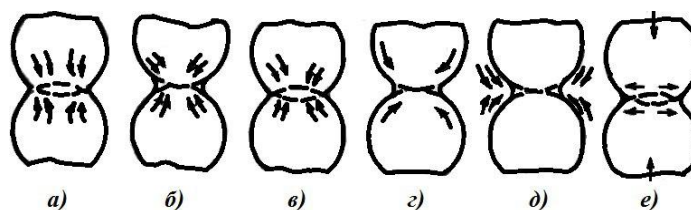


Рисунок 1.9. Схема различных механизмов взаимного припекания твердых сфер: а – вязкое течение, б – объемная диффузия, в – объемная диффузия при переносе вещества к перешейку, г – поверхностная диффузия, д – перенос вещества через газовую фазу, е – граничная диффузия.

Описанные Гегузиным механизмы [131] могут протекать как совместно, так и по отдельности. Превалирующий механизм (один или несколько) зависит от материала порошковой прессовки, условий спекания, текущей стадии спекания. Для точного определения и описания процессов, происходящих при спекании, требуется проведение широкомасштабной экспериментальной работы, при этом установленные закономерности будут относиться в большей мере именно к изучаемому объекту и конкретным условиям спекания [130-133]. При изменении параметров (замена печи, изменение состава порошка) выстроенные ранее закономерности придется определять заново. Ввиду этого спекание служит объектом непрекращающихся теоретических и экспериментальных исследований. Развитие этих исследований стимулируется тем, что без понимания существа явлений и процессов, имеющих место при обжиге, невозможно создание

физически обоснованных математических моделей управления ходом обжига с целью достижения необходимых свойств керамических изделий.

1.5.2 Основные теории и модели процесса спекания

Теоретическое описание процесса спекания проведено многими исследователями, однако на данный момент отсутствует единая теория спекания. На ранней стадии изучения спекания многие ученые стремились к описанию механизмов, подходя к этому процессу с различных сторон. Френкель первым сформулировал теорию кинетики спекания аморфных частиц, которая успешно описывала спекание тела с изолированными сферическими равномерно распределенными порами [134-136]. Херринг разработал теорию диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел из-за наличия направленных потоков вакансий между границами зерен. Данная теория была подтверждена несколькими экспериментами [137].

Описание подхода, основанного на эффектах прессыщения кристалла вакансиями на вогнутой поверхности зерна и их стремлению к выгнутой части поверхности этого зерна, было проработано Пинесом [136]. Данный метод отлично подходит для твердых кристаллических тел, так как основан на фундаментальных законах термодинамики и представлении, что вакансии могут быть рассмотрены как квазичастицы.

Феноменологическая теория обобщенно-вязкого течения пористых тел и теория зависимости реологических свойств пористого тела от пористости была разработана Скороходом [138]. Описанная модель позволила в наиболее общей форме разделить вклад энергетических и кинетических параметров процесса спекания.

Колмогоров использовал при анализе механизмов спекания геометрико-вероятностную модель кристаллизации [139, 140]. Она основана на использовании обобщенной кинетической теории фазовых превращений. В работе [141] теория Колмогорова была использована применительно к

спеканию порошковых прессовок как идея превращения фазы «пустоты» в фазу «вещества».

Исследования последних лет в области моделирования и имитации спекания позволили достигнуть высокого уровня качества предсказания характера эволюции микроструктуры материала. Их использование позволяет контролировать свойства получающихся изделий [142, 143]. Современные технические средства и вычислительные мощности позволяют с помощью молекулярной динамики моделировать процесс спекания на атомном масштабе [144-146]. При моделировании на микроскопическом уровне используются методы численного моделирования, такие как вариационный принцип [147, 148], метод конечных элементов [149, 150], метод граничных элементов [151], метод фазового поля [152, 153], метод Монте-Карло [143, 154-158], метод дискретных элементов [159, 160] и метод клеточных автоматов [161].

1.5.3 Нейронные сети как инструмент моделирования сложных процессов

Широкий класс задач, решаемых с помощью нейронных сетей, включает в себя распознавание образов, задачи кластеризации, аппроксимации, задачи прогнозирования, задачи принятия решений и другие многофакторные проблемы [166, 167]. Опыт использования нейронных сетей как инструмента прогнозирования свойств керамических изделий описан в статье [168]. Используя сгенерированные методом конечных элементов данные обучающей выборки, было осуществлено предсказание макромеханических свойств керамического композита на основе матрицы карбида кремния.

Принципы построения нейронных сетей

Искусственная нейронная сеть (далее – нейронная сеть) является устройством параллельных вычислений, которое состоит из множества

взаимодействующих между собой простых процессоров – искусственных нейронов или узлов [162, 163]. Искусственный нейрон (далее – нейрон) является элементарной структурной единицей, узлом нейронной сети. Каждый нейрон может быть охарактеризован своим текущим состоянием, одни нейроны могут быть более активны, чем другие или принимать больше входных сигналов. Вычислительная способность одного нейрона невелика и ограничивается единственным правилом комбинирования нескольких (в некоторых случаях одного) входных сигналов с целью вычисления единственного выходного сигнала. Выходной сигнал нейрона может быть послан одному или нескольким другим нейронам, при этом он предварительно изменяется согласно своему весовому коэффициенту (синаптический коэффициент). Входные связи нейрона именуется синапсами, выходная связь – аксоном. Учет синаптических коэффициентов при передаче сигналов от одного нейрона к другому позволяют имитировать активизацию (ускорение) или торможение сигнала. Общая схема нейрона представлена на рис. 1.10.

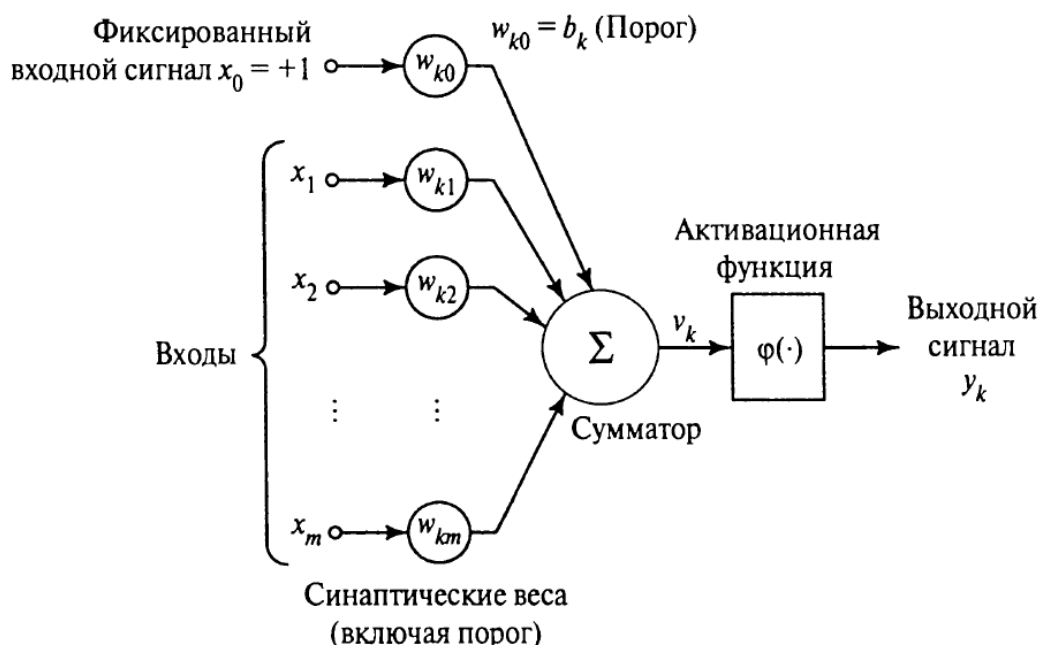


Рисунок 1.10. Общая схема отдельного нейрона [163].

Каждый синапс (входной сигнал) характеризуется величиной синаптической связи или ее весом w_i , который является эквивалентом электрической проводимости биологических нейронов. Текущее состояние нейрона определяется взвешенной суммой всех его синапсов $S_{\text{взвеш}}$:

$$S_{\text{взвеш}} = \sum_{i=1}^N x_i w_i + w_0 \quad (1.1)$$

где w_0 – коэффициент смещения нейрона (вес единичного входа или порог нейрона) [165]. Выходной сигнал нейрона определяется нелинейной пороговой функцией, которую называют активационной функцией. Она служит основным нелинейным преобразователем сигнала в нейронных сетях. Наиболее часто используется сигмоидальная (логистическая) функция активации [163]:

$$f(S_{\text{взвеш}}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha S_{\text{взвеш}}}} \quad (1.2)$$

где α – параметр сигмоидальной функции.

Структура нейронной сети определяется в 2 этапа:

- установление порядка и направления связей между нейронами.
- определение значений весовых коэффициентов для каждой связи.

Параллельный принцип обработки входящих сигналов достигается путем объединения большого числа нейронов в слои и соединения определенным образом нейронов различных слоев. Для таких нейронных сетей обработка взаимодействия всех нейронов ведется послойно. Последний слой (выходной слой) формирует окончательное решение задачи или логический вывод, чаще всего окончательно определяемые по максимально возбужденному нейрону. Промежуточные слои (скрытые слои) служат в качестве посредников между внешним входным сигналом и выходом нейронной сети. Входные сигналы передаются на входы нейронов первого слоя, выходные сигналы первого слоя передаются на входы второго слоя и так далее [162, 163, 165, 166]. Общая схема послойной нейронной сети представлена на Рисунке 1.11.

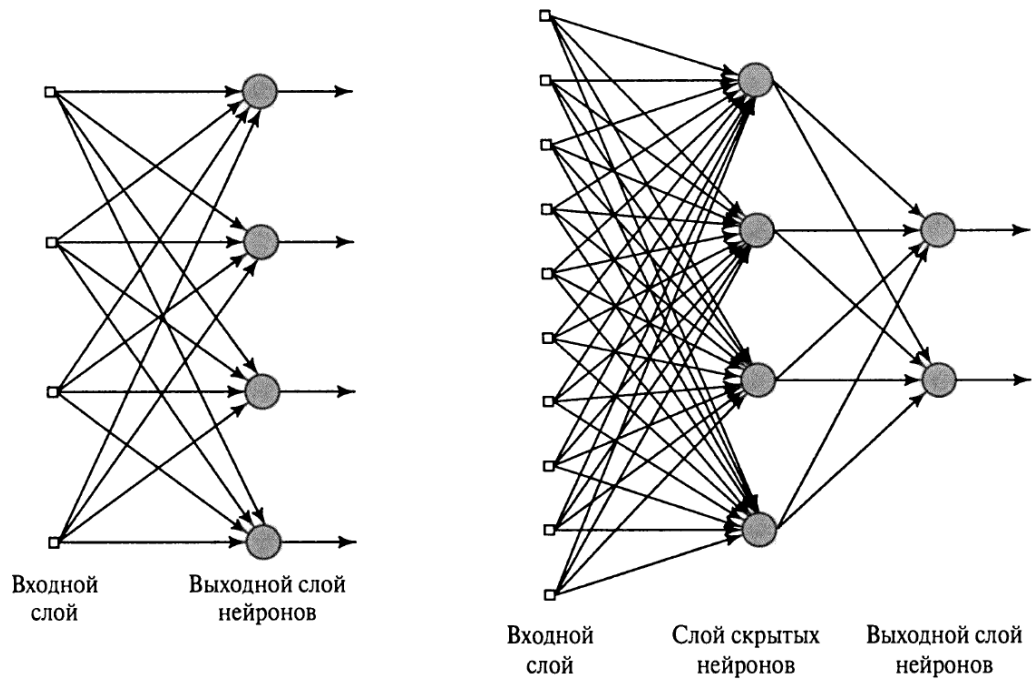


Рисунок 1.11. Общая схема нейронной сети с несколькими скрытыми слоями [163].

Множество пар сигналов вход-выход, каждая из которых состоит из входного сигнала и соответствующего ему выхода, называются обучающей выборкой. Обучающая выборка предназначена для подстройки синаптических (весовых) коэффициентов обучаемых нейронных сетей с целью минимизации ошибки на выходе сети. Один полный цикл предъявления полного набора примеров обучения называют эпохой. Процесс обучения проводится от эпохи к эпохе, пока синаптические веса и уровни порога не стабилизируются, а ошибка на всем обучающем множестве не сойдется к некоторому минимальному значению.

При наличии и входной и выходной информации обучение нейронной сети происходит по алгоритму обучения «с учителем». В этом случае задача обучения сводится к подбору таких значений параметров сети, которые обеспечивали бы наименьшую возможную ошибку для заданного обучающего множества. Общая ошибка работы нейронной сети с обучающей выборкой $E_{об}$ оценивается как:

$$E_{об} = \sqrt{\frac{1}{LN} \sum_{k=1}^L \sum_{j=1}^N (y_j^k - y_{эм j}^k)^2}, \quad (1.3)$$

где L – размер обучающей выборки, N – количество выходных параметров, y – расчетное значение выходного параметра, $y_{эм}$ – эталонное значение выходного параметра.

При этом оценка работы нейронной сети в отдельности по каждому ее выходу рассчитывается как:

$$E_k = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_j - y_{эм j})^2}, \quad (1.4)$$

Проблема ограниченности объема и полноты обучающей выборки

Объем необходимой обучающей выборки зависит от множества факторов: тип нейронной сети, количество входных и выходных параметров, общее количество нейронов в сети, характер их соединения между собой, количество слоев и др. Малое количество исходных примеров и их возможная неполнота не позволяет провести обучение сети до заданного уровня точности [167-171]. Построение сети для моделирования процессов при ограниченной исходной выборке обучающих примеров является нетривиальной задачей и имеет несколько различных вариантов решения [168-170].

Основными подходами к решению задачи построения эффективной нейронной сети при малой и неполной обучающей выборке являются увеличение объема исходных данных за счет генерации примеров на основании уже имеющихся данных и деление исходной выборки на несколько малых выборок. Авторы работы [168] кроме искусственно сгенерированных примеров также используют метод перекрестной вариации, который состоит в поочередном исключении из исходной выборки одного примера и обучения сети на оставшихся примерах. Такой подход позволяет снизить объем необходимых исходных примеров за счет исключения деления исходной выборки на обучающую и тестовую.

Другим способом решения данной проблемы является использование диффузионных нейронных сетей [169]. Эти сети отличаются большим набором входных данных и генерацией новых примеров с использованием принципов нечеткой логики. Составление нечетких правил, описывающих связи между параметрами сети позволяет восполнить недостаток и неполноту исходных данных.

В работе [170] авторы применяют целый набор мер по компенсации недостатка исходных примеров. Использование многослойной нейронной сети, которая проходит многократное итеративное обучение на небольшом объеме исходных данных, сочетается с использованием искусственно сгенерированных на основе математического ожидания примеров и выбором начальных условий с помощью рандомизированных механизмов.

1.6 Постановка задач исследований

Литературный обзор дает описание керамических материалов и способов увеличения их прочности за счет формирования керамоматричных композитов, армированных различным типом частиц. Приведено описание структуры и свойств керамической матрицы оксида алюминия как перспективного материала для организации промышленного производства композитов на его основе.

Приведенный литературный обзор армирующих агентов для керамических матриц позволяет выделить углеродные нанотрубки как наиболее эффективный вид армирующих частиц. Дан обзор основных методов подготовки углеродных нанотрубок перед использованием, описаны процедуры получения однородных суспензий и способы предотвращения повторной агрегации УНТ в пучки.

В литературном обзоре описываются существующие методы получения композитного материала Al_2O_3 -УНТ, приводятся способы получения гомогенного распределения УНТ в объеме матрицы оксида

алюминия. Рассмотрены основные методы спекания керамических порошковых материалов, выделены ограничения каждого метода.

Литературный обзор описывает физические процессы основных стадий спекания и диффузионные механизмы переноса вещества. Проведен анализ существующих моделей спекания, рассмотрены примеры компьютерного моделирования с использованием моделей, описывающих физику процесса спекания и применение нейросетевого аппарата в качестве инструмента моделирования.

Проведенные исследования научно-технической литературы позволяют говорить об отсутствии технологии получения композиционного материала Al_2O_3 -УНТ, которая была бы переносима на промышленный масштаб производства. Существующие работы по армированию керамической корундовой матрицы сосредоточены на выявление лабораторных методов получения данного композита. При этом малое увеличение прочностных свойств может объясняться незначительным количеством УНТ, введенных в керамическую матрицу. Существующие методы моделирования структуры и свойств керамических материалов не включают в себя исследования в направлении моделирования композитных систем, отсутствуют работы по моделированию процессов спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ.

Таким образом, целью диссертационной работы является определение оптимальных условий получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с заданными свойствами:

- для композита, полученного спеканием в вакууме: пористость $< 0,1 \%$, прочность на изгиб > 450 МПа, микротвердость > 20 ГПа, трещиностойкость > 4 МПа \cdot м $^{1/2}$;
- для композита, полученного искровым плазменным спеканием: пористость $< 0,1 \%$, прочность на изгиб > 550 МПа, микротвердость > 19 ГПа, трещиностойкость > 6 МПа \cdot м $^{1/2}$.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
 - экспериментальные исследования механических процессов подготовки композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (диспергирование, смешение, сушка, формование);
 - экспериментальные исследования процесса спекания порошка композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) методом спекания в вакууме;
 - экспериментальные исследования процесса спекания порошка композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) методом искрового плазменного спекания;
 - определение физико-механических свойств полученных керамоматричных композитов, армированных УНТ;
- построение математической модели процесса получения керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3–20 %об. УНТ) в вакууме на основе нейросетевого подхода;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий процесса спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3–20 %об. УНТ) в вакууме;
- построение математической модели процесса искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20–50 %об. УНТ) на основе аппарата механики гетерогенных сред;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий процесса искрового плазменного спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ (2–50 %об. УНТ);
- построение технологической схемы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с производительностью 600 тонн в год.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Представленный в главе 1 литературный обзор содержит описание основных видов и методов производства керамоматричных композитов. Опираясь на выполненные ранее исследования других авторов, в текущей главе приводится обоснование, выбор методик, описание проведения эксперимента и результаты исследований по определению технологии получения композиционного материала Al_2O_3 -УНТ. При рассмотрении методик проведения стадий эксперимента особое внимание уделяется возможности масштабирования рассматриваемого способа до размеров промышленного производства.

2.1 Методика экспериментальных исследований по получению керамического композита Al_2O_3 -УНТ

Для проведения экспериментов по получению композиционного материала Al_2O_3 -УНТ использовались следующие вещества:

- *основные вещества*
 - порошок α - Al_2O_3
 - углеродные нанотрубки
- *вспомогательные вещества*
 - водный раствор поливинилового спирта (1%об.)
 - водный раствор изопропилового спирта (1%об.)
 - водный раствор этилового спирта (1%об.)
 - водный раствор диметилформамида (1%об.)

Для получения композитного порошка Al_2O_3 -УНТ производится смешение и гомогенизация порошка оксида алюминия и суспензии углеродных нанотрубок, которые предварительно диспергируются в водном растворе при содействии ультразвука. Полученная композитная суспензия просушивается и гранулируется. Гранулированный порошок Al_2O_3 -УНТ готов к формованию изделий и последующему спеканию. На рис. 2.1

представлена схема получения композиционного материала для двух способов спекания: спекание в вакууме (без приложения давления) и искровое плазменное спекание.

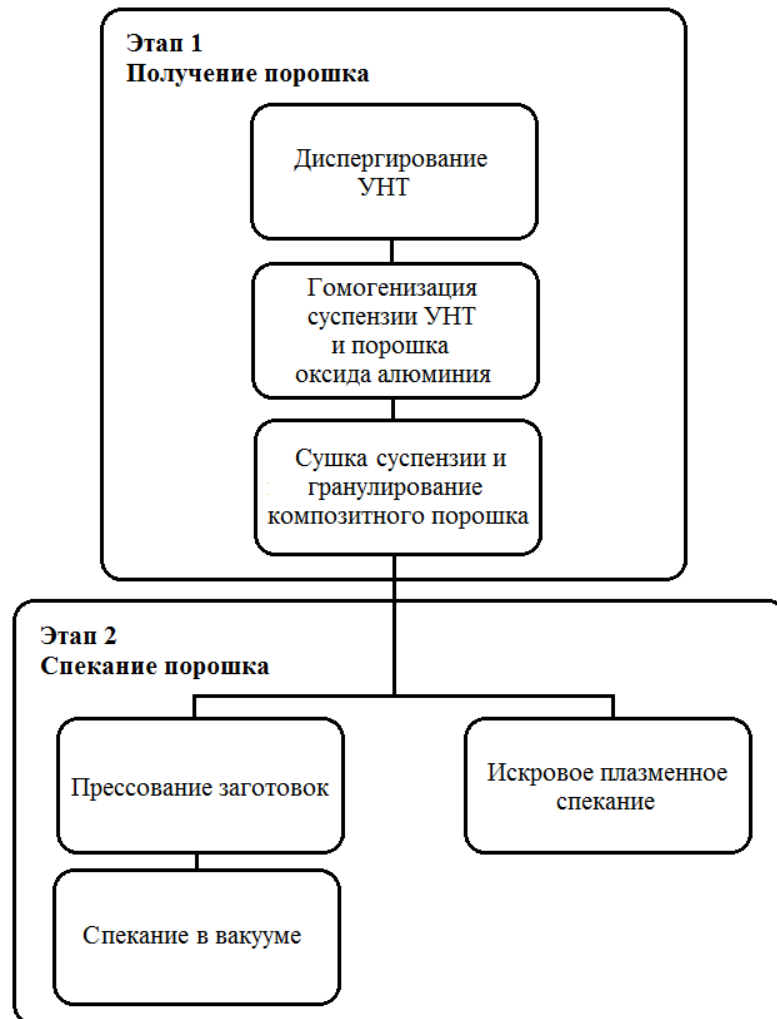


Рисунок 2.1. Технологическая схема получения керамического композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.

Особенности и варианты проведения каждого этапа технологической схемы подробно рассмотрены в литературном обзоре. Представленные ниже экспериментальные исследования направлены на выявление методов проведения технологического процесса получения композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.

2.1.1 Описание характеристик исходных компонентов керамического композита Al_2O_3 -УНТ

В литературном обзоре были рассмотрены варианты керамических матриц, представлены их механические свойства, основные преимущества и области применения. Выбор матрицы оксида алюминия в качестве несущей матрицы для керамического композита обусловлен доступностью и дешевой исходного сырья. Учитывая это, представляется возможным наладка промышленного производства больших объемов корундового композиционного материала. Такое производство предполагает менее значительные как материальные, так и временные затраты по сравнению с более дорогостоящими керамическими материалами ($\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, B_4C , TiB_2).

Литературный обзор освещает многообразие вариантов упрочняющих частиц, используемых для керамических матриц. Среди них углеродные нанотрубки и нановолокна выделяются исследователями в качестве наиболее подходящего армирующего агента. Величина модуля упругости (до 670-690 ГПа) и высокое соотношение между длиной и диаметром углеродного волокна и УНТ позволяет эффективно армировать несущую керамическую матрицу.

2.1.1.1 Оксид алюминия

Для проведения экспериментов по разработке технологии получения керамического композита был выбран промышленно полученный глинозем марки ГЛМК ТУ-48-5-200-79 производства ОАО «Поликор» (Россия, гор. Кинешма). Данный вид глинозема используется для производства специальных изделий радиоэлектроники, специальных видов керамики и огнеупоров.

Основные характеристики порошка:

- Средний размер частиц – 3-4 мкм (рис. 2.2.);
- Содержание легирующей добавки MgO – 0,2-0,4 %масс.;
- Содержание SiO_2 – 0,05 %масс.;

- Содержание Fe_2O_3 – 0,03 %масс.;

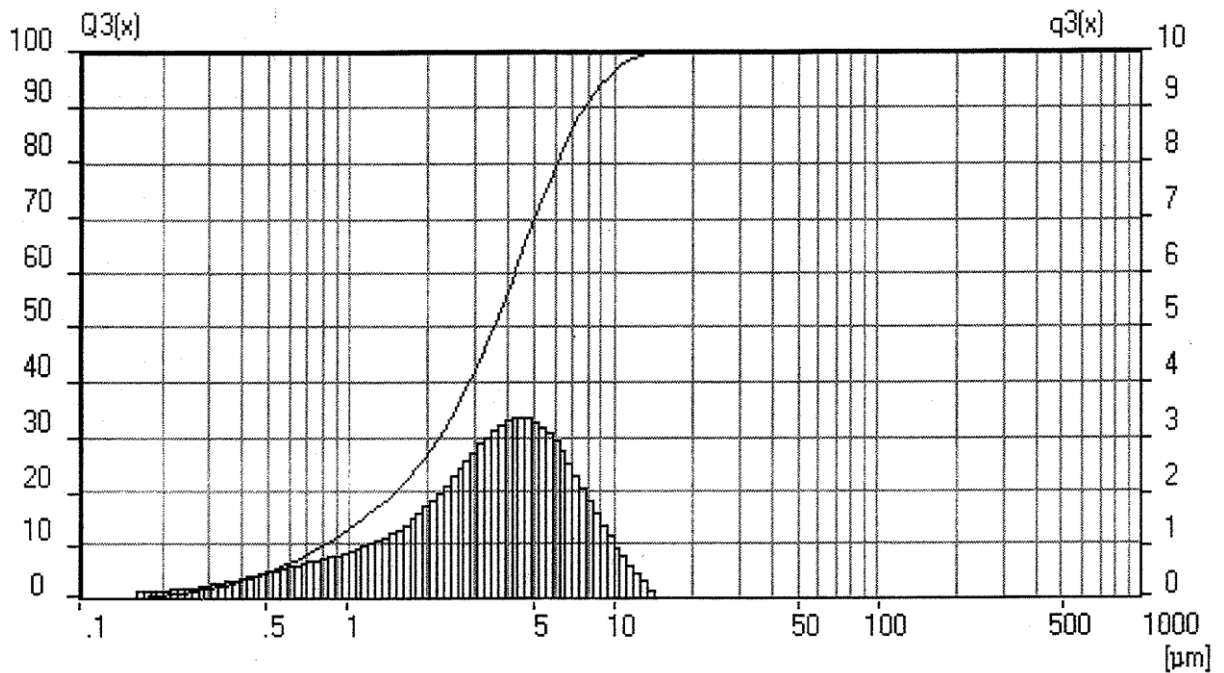


Рис. 2.2. Кривая распределения для частиц порошка оксида алюминия марки ГЛМК по размерам.

Из литературного обзора известно, что содержание в порошке оксида алюминия легирующей добавки MgO позволяет ограничить возможную рекристаллизацию зерна во время спекания порошковых прессовок. Частицы оксида магния, сегрегируясь на границах зерен оксида алюминия, останавливает их рост. Сохранение малого размера зерна в значительной степени улучшает прочностные свойства спеченного материала. Промышленное производство исходного порошка в свою очередь облегчает дальнейшее масштабирование разрабатываемой технологии.

2.1.1.2 Углеродные нанотрубки

Для проведения экспериментов по армированию керамической матрицы корунда были взяты два вида углеродных нанотрубок, производимых на полупромышленном реакторе в РХТУ им. Д.И. Менделеева [58-60]:

- углеродные нанотрубки, полученные пиролизом метан-водородной газовой смеси (далее УНТ 1-го типа);
- углеродные нанотрубки, полученные пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (далее УНТ 2-го типа).

Катализатором для метан-водородной смеси выступал состав $[\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, имеющий 60 % активной фазы, температура пиролиза составляла 690-720 °С [59, 60]. Для пропан-бутановой смеси использовали катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками соединений кобальта и молибдена, температура поддерживалась на уровне 590-600 °С. Выход продукта составляет 30 г/г кат. для первого метода синтеза и 18 г/г кат. для второго метода. Готовые углеродные нанотрубки не подвергались кислотной обработке, их зольность не превышала 6 %.

Использование углеродных нанотрубок двух типов позволяет провести исследования по выявлению влияния их структуры на качество получаемых композитных образцов. Обнаружение закономерностей в поведении нанотрубок как во время получения композитного порошка, так и во время процесса его компактирования помогает лучше понять их роль в формировании микроструктуры композита и зависимость механических свойств конечного материала от свойств армирующего агента.

2.1.1.3 Исследование свойств углеродных нанотрубок

Длина, количество слоев, однородность, наличие загрязнений и несовершенства структуры углеродных нанотрубок влияют на их связанность с материалом матрицы и степень ее упрочнения. Для изучения структуры используемых типов углеродных нанотрубок использовался электронный микроскоп JEM-2100 LaB6 Transmission Electron Microscope (рис. 2.3 и рис. 2.4).

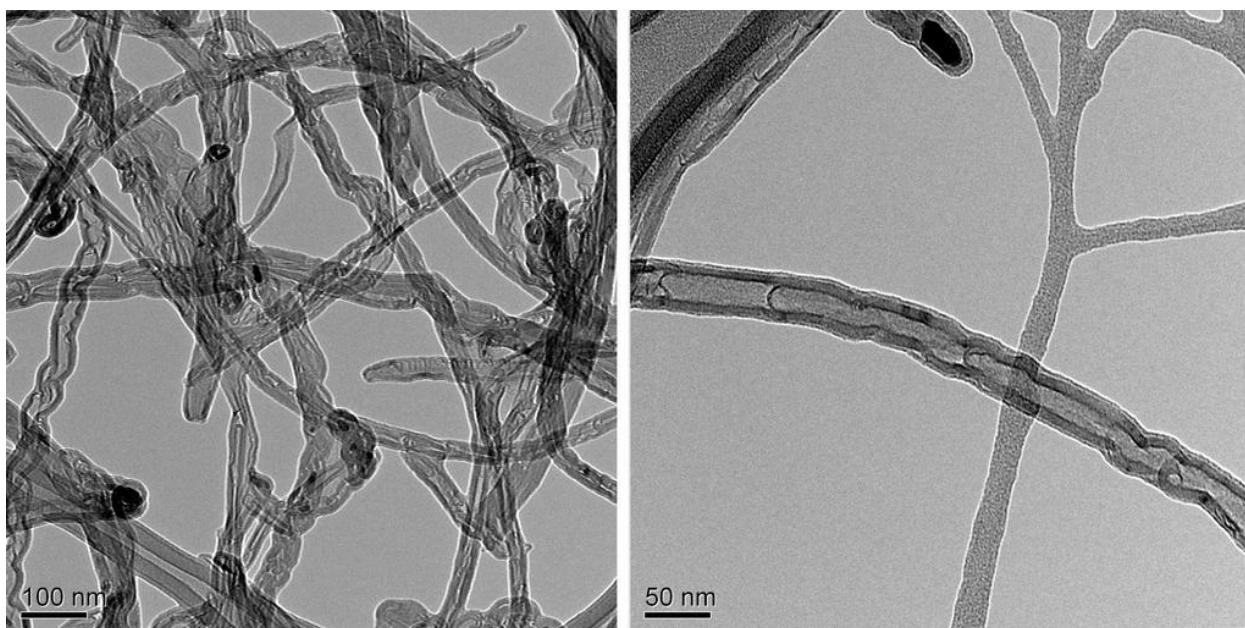


Рисунок 2.3. Изображения УНТ, полученных из метан-водородной газовой смеси (1-й тип УНТ).

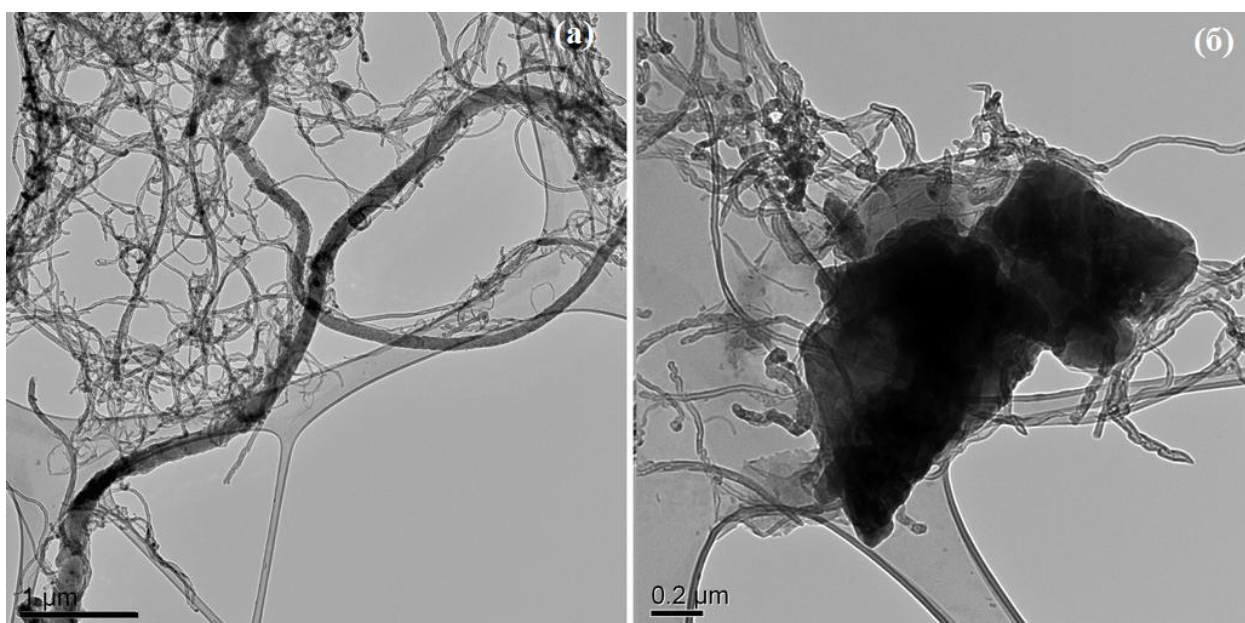


Рисунок 2.4. Изображения УНТ, полученных из пропан-бутановой газовой смеси (2-й тип УНТ).

Оба способа синтеза углеродных нанотрубок приводят к образованию бамбукообразной структур, волокну с большим количеством внутренних перемычек. Углеродные нанотрубки, полученные из метан-водородной газовой смеси имеют длину 20-25 мкм, внешний диаметр 5-40 нм,

внутренний диаметр 3-10 нм, количество слоев 5-18. Содержание остаточных примесей катализатора составляет 4,2 % [59].

Нанотрубки, полученные из пропан-бутановой газовой смеси, имеют внешний диаметр 20-200 нм, внутренний диаметр 12-32 нм, количество слоев 20-90. Данный вид углеродного волокна отличается наличием отдельных особо крупных нанотрубок диаметром до 150-200 нм и присутствием кристаллических образований графита величиной до 1 мкм (рис. 2.4(б)).

Исследования удельной поверхности и пористости УНТ проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII Micromeritics. На рис. 2.5 и рис. 2.6 представлены изотермы адсорбции азота на УНТ при 77 К.

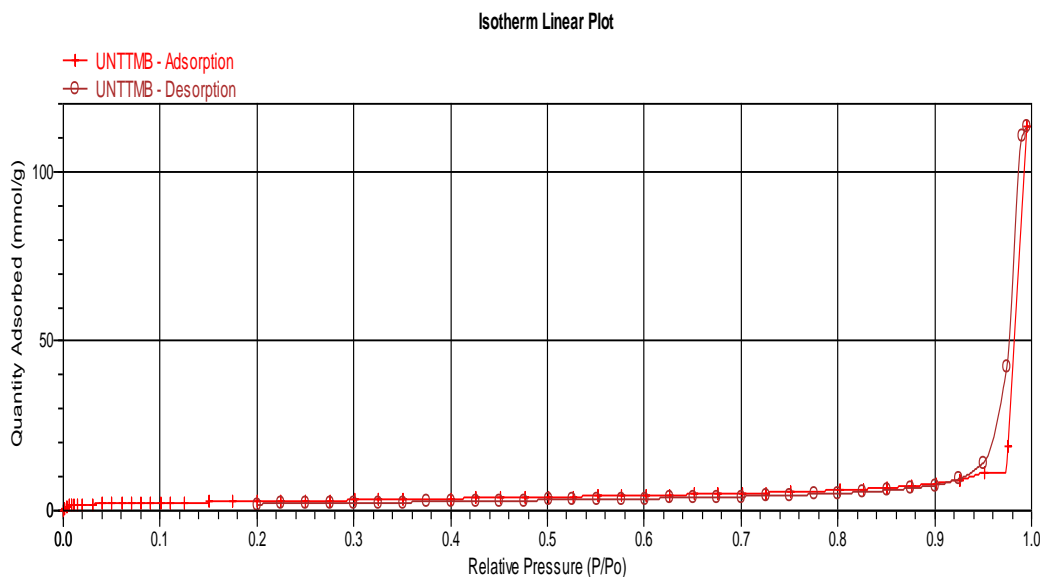


Рисунок 2.5. Изотерма адсорбции азота при 77 К на образцах углеродных нанотрубок, полученных пиролизом метан-водородной газовой смеси (1-й тип УНТ).

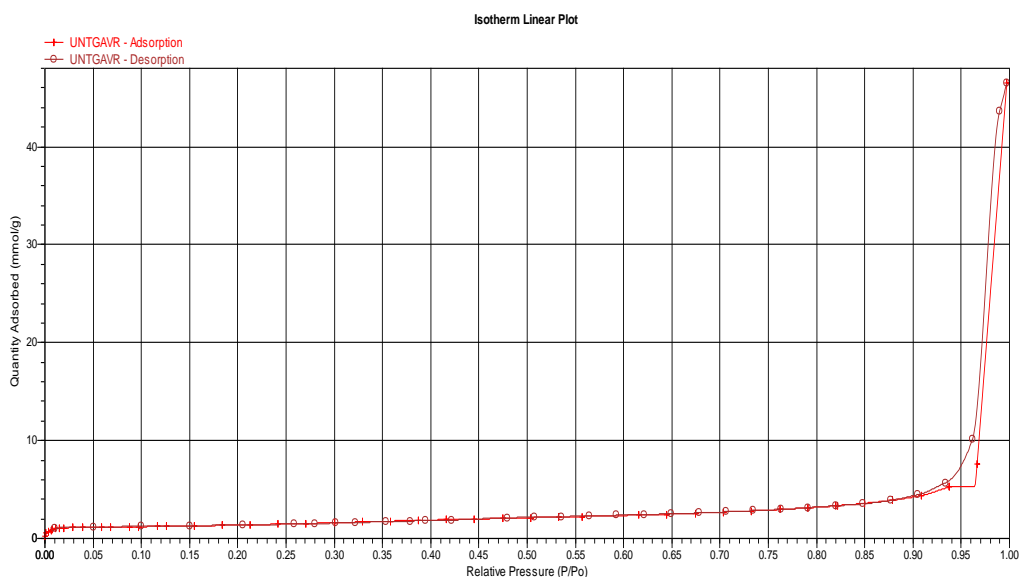


Рисунок 2.6. Изотерма адсорбции азота при 77 К на образцах углеродных нанотрубок, полученных пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (2-й тип УНТ).

Изотерма на рис. 2.5 и рис. 2.6 относится к II-типу по классификации Де-Бура, и свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. На основании полученных данных, был проведен расчет величины удельной поверхности методом БЭТ, которая составила 108 и 216 м²/г соответственно.

Распределение мезопор по размерам, рассчитанное методом ВЖ с учетом цилиндрической формы пор, представлено на рис. 2.7 и рис. 2.8.

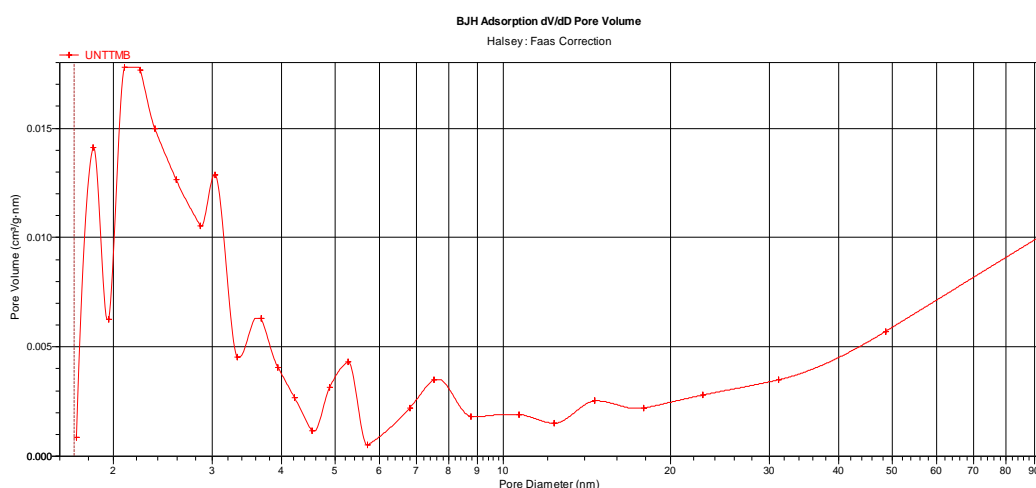


Рисунок 2.7. Кривая распределения мезопор УНТ по размерам для образца углеродных нанотрубок, полученных пиролизом метан-водородной газовой смеси (УНТ 1-го типа).

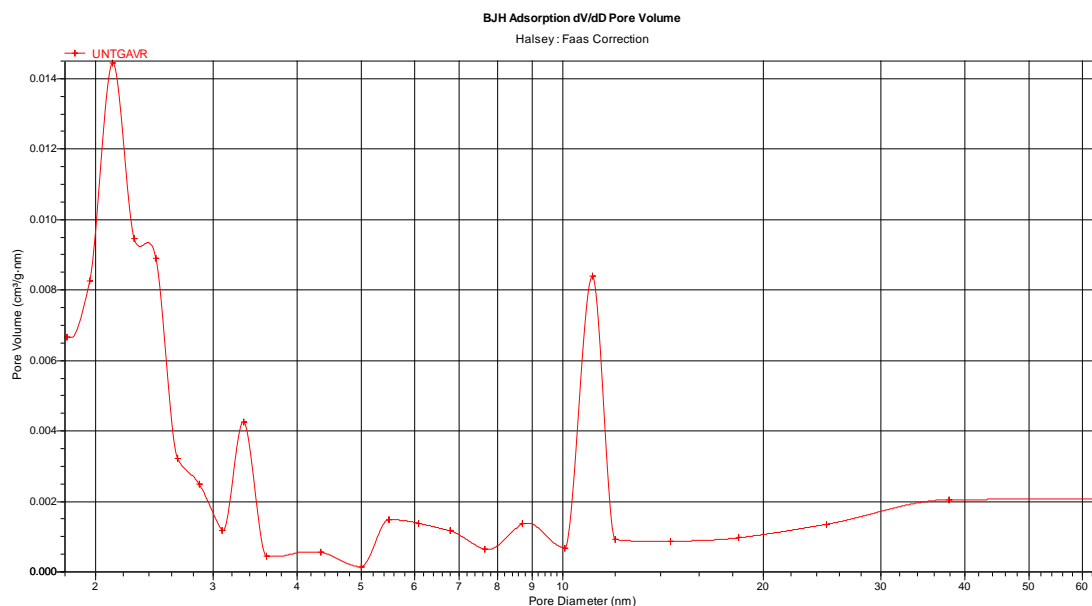


Рисунок 2.8. Кривая распределения мезопор УНТ по размерам для образца углеродных нанотрубок, полученных пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (УНТ 2-го типа).

Преобладающий размер мезопор для образцов 1-го типа УНТ составляет порядка 2-3 нм, для УНТ 2-го типа кроме пика при 2-3 нм наблюдается второй пик при 11 нм. В табл. 2.1 суммированы результаты исследований характеристик углеродных нанотрубок.

Таблица 2.1.

Характеристики углеродных нанотрубок, полученных пиролизом метан-водородной газовой смеси (УНТ 1-го типа) и пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (УНТ 2-го типа).

Характеристика	Значение	
	УНТ 1-го типа	УНТ 2-го типа
Длина, мкм	20-25	18-32
Количество слоев	5-18	20-90
Внешний диаметр, нм	5-40	20-200
Внутренний диаметр, нм	3-10	12-32
Удельная поверхность, м ² /г	108	216
Суммарный удельный	1,6109	3,9288

объем пор, см ³ /г		
Удельный объем мезопор, см ³ /г	1,5856	3,8890
Объем микропор, см ³ /г	0,0496	0,0936
Преобладающий диаметр мезопор, нм	2,3	2,3 и 11
Зольность, %	4,2	5,6

Возможность производства представленных видов углеродных нанотрубок на полупромышленном реакторе непрерывного цикла предполагает упрощенную схему переноса технологии их получения на более крупные масштабы, что в свою очередь является явным преимуществом.

2.2 Методика исследований физико-механических свойств керамического композита Al₂O₃-УНТ

Измерение линейной усадки

Линейная усадка (Δl , %) является следствием обратимых и необратимых изменений длин, происходящих в образце во время нагревания или охлаждения. Для определения величины линейной усадки измеряли размеры образцов до и после спекания. Величина линейной усадки рассчитывалась по формуле:

$$\Delta l = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где l_0 – это линейный размер образца до спекания, l_1 – соответствующий линейный размер образца после спекания. Для уменьшения ошибки и получения наиболее достоверного результата расчет производится по наибольшему из линейных размеров образца (для образцов в форме балочек – это длина балочки).

Измерение средней плотности, водопоглощения и открытой пористости

Средняя плотность (ρ , г/см³) – это отношение массы тела ко всему занятому им объему, включая поры [172]. Величину кажущейся плотности определяем по ГОСТ 2409-95 методом гидростатического взвешивания, который основан на измерении объема, вытесненного навеской с известной массой.

Для измерений используем следующие приборы: аналитические весы с приспособлением для гидростатического взвешивания (груз с крючком и подвеска), стакан, вакуумная установка, емкость для вакуумирования, тканевая салфетка. В качестве рабочей жидкости используется керосин (плотность керосина $\rho_{кер} = 0,784$ г/см³). Общий принцип гидростатических весов проиллюстрирован на рис. 2.9.

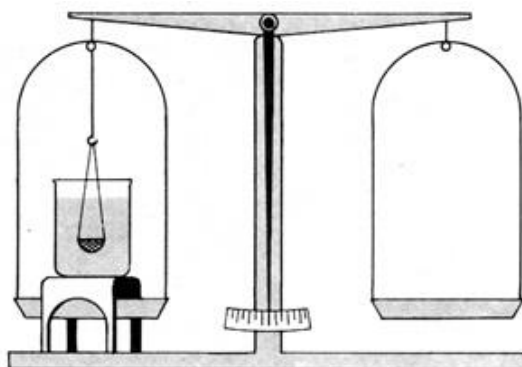


Рисунок 2.9. Схематическое изображение весов для гидростатического взвешивания.

Последовательность действий:

- сухой образец взвешивается на аналитических весах;
- сухой образец помещается в емкость, к которой подводится установка вакуумирования;
- проводится вакуумирование емкости с образцом до остаточного давления 15-20 мм рт. ст.;

- после завершения вакуумирования вакуумная установка отключается и одновременно с этим в емкость подается керосин. Под действием разрежения керосин поступает в сосуд, насыщая открытые поры образца;
- испытуемый образец извлекается из емкости, излишки керосина на поверхности удаляются влажной салфеткой, затем происходит взвешивание на аналитических весах;
- далее производится гидростатическое взвешивание образца, избегая попадания пузырьков воздуха в систему. По завершении гидростатического взвешивания образец возвращается в емкость с керосином;
- производится расчет величины плотности образца по формуле:

$$\rho = \frac{m_0 \rho_{кер}}{m_1 - m_{кер}}, \quad (2.2)$$

где m_0 – это масса сухого образца, m_1 – масса образца с насыщенными порами, $m_{кер}$ – масса образца, полученная гидростатическим взвешиванием в керосине, $\rho_{кер}$ – плотность керосина.

Водопоглощение ($B, \%$) – это отношение массы жидкости, поглощенной керамическим телом при полном насыщении, к массе сухого образца [172]. После проведения гидростатического взвешивания величина водопоглощения вычисляется по формуле:

$$B = \frac{m_1 - m_0}{m_0} 100\% \quad (2.3)$$

Открытая пористость ($\Pi_o, \%$) обусловлена наличием пор, сообщающихся между собой и с атмосферой. Открытая или кажущаяся пористость – это отношение объема всех открытых пор тела ко всему объему, включая объем всех пор [172]. Величину открытой пористости находим из результатов гидростатического взвешивания:

$$\Pi_o = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_{кер}} 100\% \quad (2.4)$$

Измерение прочности на изгиб

Величина прочности на изгиб ($\sigma_{изг}$, МПа) является основной характеристикой материала. Измерение величины прочности на изгиб проводим методом трехточечного изгиба (рис. 2.10), который позволяет измерить максимальное напряжение, которое способен выдержать образец до своего разрушения.

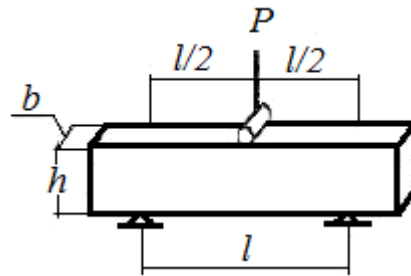


Рисунок 2.10. Схематическое изображение нагружения балочки при определении величины прочности на изгиб методом трехточечного изгиба.

При проведении измерений образец помещается на опоры разрывной машины Istron 5581, (Istron, США), нагрузка с постепенным увеличением подается на середину образца. В нижних слоях образца действуют растягивающие усилия, а в верхних – сжимающие. Величину прочности на изгиб $\sigma_{изг}$ определяют по формуле:

$$\sigma_{изг} = \frac{3Pa}{2bh^2}, \quad (2.5)$$

где P – это действующее усилие, a – расстояние между опорами, b – ширина образца, h – высота образца.

Измерение микротвердости

Под твердостью материала понимается его способность сопротивляться воздействию на него других тел (например, образованию вмятин или царапин при вдавливании). Данное свойство не является физической постоянной, а представляет собой сложное свойство, зависящее не только от прочности и пластичности, но и от метода измерения. Для многофазных кристаллических

материалов существует необходимость характеризовать твердость отдельных микроучастков материала (твердость каждой из фаз, твердость различных граней кристаллов). Измерения подобного рода связаны с понятием «микротвердости». Данные о микротвердости используют для оценки неоднородности распределения микропримесей в зерне материала, исследования пластической деформации, построения фазовых диаграмм.

Измерение микротвердости (H_V , ГПа) основано на вдавливании алмазного наконечника в предварительно отшлифованную поверхность материала. Пирамидальный наконечник под действием нагрузки F , приложенной в течение определенного времени, оставляет отпечаток на поверхности (рис. 2.11). После снятия нагрузки необходимо произвести измерение диагоналей отпечатка d_1 и d_2 .

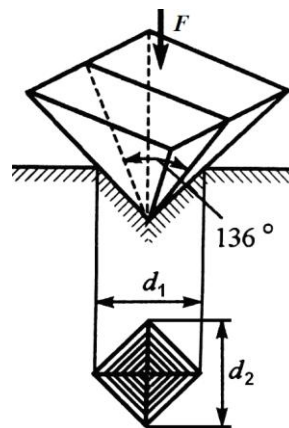


Рисунок 2.11. Схема приложения нагрузки индентора и измерения длин диагоналей отпечатка индентора

Величина микротвердости (по Виккерсу) H_V рассчитывается по формуле:

$$H_V = k \frac{F}{d^2}, \quad (2.6)$$

где $k = 0,1891$ – постоянная; F – нагрузка, используемая при измерении; d – среднеарифметическое значение длин диагоналей d_1 и d_2 .

Перед проведением измерений микротвердости на станке EcoMet 250 (Buehler, США) были изготовлены шлифы образцов с использованием алмазных дисков с размером абразивных частиц 125, 70, 30 и 9 мкм. Полировка проводилась на тканях с использованием суспензий с алмазным

абразивом 3 мкм и 1 мкм. Для замера микротвердости использовался микротвердомер Micromet 5114 (Buehler, США) и программа обработки измерений Image Expert MicroHardness. Полученный отпечаток выводится на монитор компьютера в программе обработки измерений Image Expert MicroHardness (рис. 2.12). Для всех испытаний время от начала приложения нагрузки до достижения номинального значения нагрузки составило 5 секунд. Время выдержки под нагрузкой составило 10 секунд.

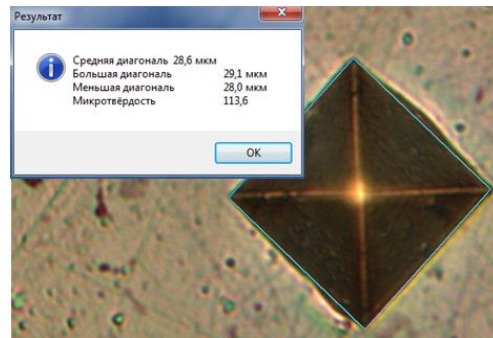


Рисунок 2.12. Обработка результатов измерений программой Image Expert MicroHardness.

Критический коэффициент интенсивности напряжений

Коэффициент интенсивности напряжений используется для описания полей напряжения у вершины трещины. Критическое значение этого коэффициента характеризует силу, необходимую для распространения уже образовавшейся трещины. Величина трещиностойкости материала определяется по критическому значению коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC} , МПа·м^{1/2}). Чем выше коэффициент, тем выше сопротивление материала к распространению трещины.

При испытании образцов на трещиностойкость производится микроиндентирование шлифа поверхности алмазной четырехгранной пирамидой Виккерса [173]. Под действием нагрузки от углов отпечатка пирамиды расходятся трещины, длина которых определяет величину трещиностойкости. Величина нагрузки и длина радиальных трещин s ,

образующихся при микроиндентировании, связана с коэффициентом K_{IC} выражением:

$$K_{IC} = 0,016 \sqrt{\frac{E}{H_{\mu}}} \frac{P}{\sqrt{(c)^3}}, \quad (2.7)$$

где E – модуль Юнга, H_{μ} – значение микротвердости, P – нагрузка микроиндентирования, c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины.

2.3 Синтез образцов композита Al_2O_3 -УНТ

Экспериментальные исследования по получению композитного порошка Al_2O_3 -УНТ проводились согласно схеме, представленной на рис. 2.1. Выбор методики проведения каждой стадии выполнялся на основе данных литературного обзора.

2.3.1 Получение композитного порошка

Технологический процесс получения композитного порошка Al_2O_3 -УНТ состоит из двух этапов (рис. 2.1), первый из которых можно разбить на следующие стадии:

- получение однородной суспензии УНТ;
- получение гомогенной композитной суспензии Al_2O_3 -УНТ (равномерное распределение УНТ в матрице оксида алюминия);
- сушка и гранулирование композитного порошка.

Выбор методик проведения стадий получения порошка Al_2O_3 -УНТ производили с использованием УНТ, полученных пиролизом метан-водородной газовой смеси (УНТ 1-го типа). После определения конечной последовательности действий для всех стадий получения композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с использованием 1-го типа УНТ проводили эксперименты по получению композитного порошка с использованием УНТ

2-го типа, повторяя уже выявленные методики и наблюдая за возможными отличиями в поведении другого типа УНТ.

Диспергирование УНТ

В литературном обзоре рассмотрено несколько способов решения задачи преодоления тенденции УНТ к агрегации и получения однородной дисперсии УНТ для ее дальнейшего применения. Наиболее распространенным методом получения однородных дисперсий УНТ является ультразвуковая обработка жидких растворов. Выбор подходящей среды диспергирования, времени диспергирования и соотношения УНТ и диспергирующей жидкости являются основными задачами на данном этапе исследований.

Основываясь на литературных данных, представленных в главе 1, для диспергирования углеродных нанотрубок методом ультразвуковой обработки растворов предварительно были выбраны 4 растворителя: этиловый спирт, изопропиловый спирт, поливиниловый спирт и диметилформамид. Ультразвуковое воздействие на УНТ производилось в водных растворах выбранных веществ (1 %об.), соблюдая соотношения объема раствора к объему УНТ не менее чем 1 : 5. Частота ультразвуковой установки составляла 22 кГц, длительность воздействия подбиралась, исходя из однородности полученной суспензии, и составила 50-75 минут в зависимости от вида используемого растворителя. Однородность оценивалась визуальным наблюдением за суспензией УНТ (рис. 2.13).

Соотношение объема раствора к объему диспергируемых УНТ варьировалось от 1 : 2 до 1 : 10. При этом при большом количественном соотношении (от 1 : 2 до 1 : 5) процессы распада пучков УНТ наблюдались слабо, время ультразвукового воздействия для получения достаточной степени дисперсности увеличивалось до нескольких часов. В то время как при использовании растворов с малой долей УНТ однородная дисперсия достигалась за 30-60 минут.

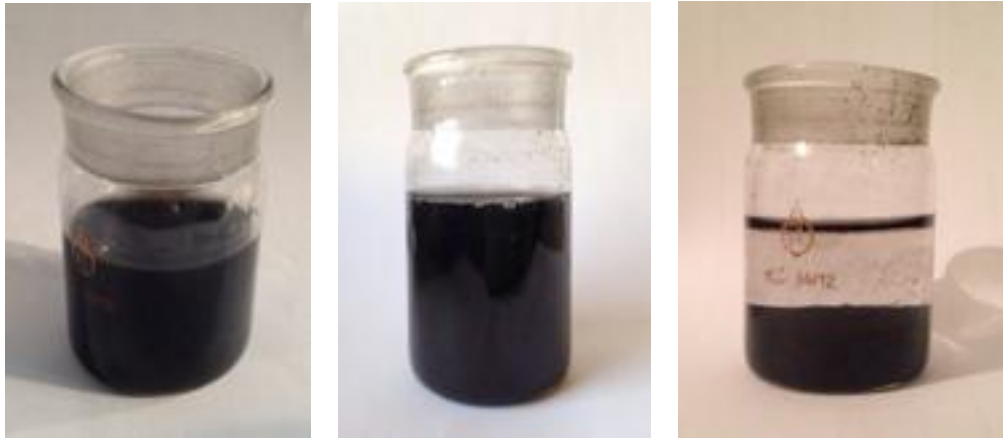


Рисунок 2.13. Оценка сохранения дисперсии УНТ во времени на примере суспензии УНТ в водном растворе этилового спирта. Вид суспензии сразу после диспергирования (слева), по прошествии 1 часа (по центру), по прошествии 1 дня (справа).

Изучение стабильности 4-х полученных суспензий выявило быструю реагрегацию УНТ при использовании в качестве растворителя этилового и изопропилового спиртов, реагрегация для этих суспензий была заметна уже после 15-25 минут после окончания ультразвукового воздействия. Другие две суспензии оказались достаточно устойчивы, однородность сохранялась в течение нескольких дней, а при малом соотношении объемов УНТ и водного раствора – в течение нескольких недель.

Результатом подбора среды диспергирования для используемых двух видов УНТ можно считать выбор водных растворов поливинилового спирта и диметилформамида. Частота ультразвукового воздействия составила 22 кГц, а длительность воздействия 60 минут. Оптимальное объемное соотношение УНТ и водного раствора выявлено как 1 : 7.

Гомогенизация смеси

Равномерное распределение армирующего компонента в матрице является одним из важнейших факторов, влияющих на термомеханические свойства композита. Основываясь на данных литературного обзора о способах гомогенизации композитных смесей, в качестве способа смешения

порошка оксида алюминия и суспензии УНТ выбрано смешение компонентов в мельнице планетарного типа.

Смешиваемые компоненты помещаем в размольный стакан с шарообразными мелющими телами и устанавливаем длительность смешения 20 минут. Выбранный тип мельниц предназначен для тонкого и сверхтонкого помола порошков, поэтому выбор продолжительности смешения в 20 минут направлен на предотвращение повреждения компонентов, особенно УНТ.

В результате на выходе стадии смешения и гомогенизации получаем однородную композитную суспензию Al_2O_3 -УНТ.

Сушка и гранулирование

Сушка полученной на стадии гомогенизации композитной суспензии Al_2O_3 -УНТ происходила при ее нагреве инфракрасным излучением до 80-85 °С. Постоянное интенсивное перемешивание смеси способствовало равномерному нагреву и предотвращению ее расслоения на отдельные компоненты. Общее время этапа сушки составило около 45 минут для 50 мл шликера. Процесс сушки продолжали до остаточной влажности порошка 5-8 %масс.

Высушенный композитный порошок представляет собой смесь агломератов различного размера и плотности. Однородность порошка достигали гранулированием с использования сит с диаметром ячеек 5 и 2 мм.

Таким образом, после проведения первого этапа получения композита Al_2O_3 -УНТ (рис. 2.1) был получен гранулированный композитный порошок, готовый для проведения спекания. Предварительная ультразвуковая жидкофазная обработка УНТ позволила снизить количество агломератов и пучков УНТ. Равномерное распределение компонентов в порошке достигалось за счет смешения и гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия в мельнице планетарного типа. Сушка композитной суспензии при постоянном механическом помешивании снизила

возможность reagregации пучков УНТ и способствовала сохранению гомогенности композитной суспензии Al_2O_3 -УНТ в процессе сушки. Процесс гранулирования завершает этап получения композитного порошка Al_2O_3 -УНТ.

Повторение стадий диспергирования, гомогенизации, сушки и гранулирования для получения композита Al_2O_3 -УНТ с использованием УНТ, полученных пиролизом пропан-бутановой газовой смеси не выявило наблюдаемых различий в поведении УНТ и их влияния на продолжительность и условия проведения стадий получения композитного порошка. Таким образом, после проведения первого этапа получения композитного материала Al_2O_3 -УНТ (рис. 2.1) имеем следующие варианты композитного порошка:

- композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с УНТ, полученными пиролизом метан-водородной газовой смеси (диспергирование УНТ проведено в среде водного раствора (1 %) диметилформамида);
- композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с УНТ, полученными пиролизом метан-водородной газовой смеси (диспергирование УНТ проведено в среде водного раствора (1 %) поливинилового спирта);
- композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с УНТ, полученными пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (диспергирование УНТ проведено в среде водного раствора (1 %) диметилформамида);
- композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с УНТ, полученными пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (диспергирование УНТ проведено в среде водного раствора (1 %) поливинилового спирта).

2.3.2 Спекание композитного порошка Al_2O_3 -УНТ

Согласно схеме, представленной на рис. 2.1, вторым этапом получения композита является процесс спекания композитного порошка. Выбор метода спекания обуславливается необходимостью получения материала с

улучшенными механическими характеристиками. Задача решается подбором температурного режима спекания, который обеспечивает нулевую пористость (менее 0,1 %) и сохранение внутренней структуры материала (сохранение размера кристаллов матрицы, сохранение УНТ).

Эксперименты по спеканию проводим для композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с УНТ, полученными пиролизом метан-водородной газовой смеси (1-й тип УНТ). После определения оптимальных режимов спекания композитного порошка с УНТ 1-го типа апробируем найденные режимы для спекания композитного порошка с УНТ, полученными пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (УНТ 2-го типа). При необходимости дополнительно производим подбор оптимальных режимов спекания и для композита с УНТ 2-го типа.

2.3.2.1 Спекание в вакууме

Выбор метода спекания обуславливается решением конкретной поставленной задачи. Для цели получения высокопрочных конструкций различной формы и размеров наиболее подходящим методом является спекание без приложения давления. Данный метод сочетает в себе возможность спекания полуфабрикатов вариативных форм и возможность масштабирования производства. Для предотвращения окисления УНТ при высоких температурах в качестве среды возможно использование вакуума.

Этап технологического процесса спекания композитного порошка в вакууме (рис. 2.1) можно разделить на 2 стадии:

- подготовка порошковых прессовок;
- спекание в вакууме.

Формование заготовок

Для получения лабораторных образцов композита Al_2O_3 -УНТ формование порошка производим в виде балочек размером $40 \times 6 \times 4$ мм.

Выбор простой формы заготовок позволяет использовать полусухое одноосное прессование на лабораторном гидравлическом прессе. Композитный порошок в количестве 2,5 г засыпали в прямоугольную металлическую пресс-форму и зажимали пуансонами. Давление прессования (100 МПа) было подобрано таким образом, чтобы относительная плотность прессовки составляла 40-60%. Данный диапазон относительной плотности позволяет обеспечить усадку изделия не более 20 % [174]. В табл. 2.2 приведены усредненные значения параметров для различного содержания УНТ.

Таблица 2.2.

Характеристики относительной плотности композита Al_2O_3 -УНТ при давлении прессования 100 МПа.

Содержание УНТ, %	Относительная плотность, %
0	59
3	58
9	56
15	58
24	57

В результате проведения подготовительных процедур перед началом спекания в вакууме мы имеем спрессованные при давлении 100 МПа прямоугольные балочки композита Al_2O_3 -УНТ с относительной плотностью прессовки 56-59 %.

Процесс формования показал, что водный раствор поливинилового спирта, в отличие от водного раствора диметилформамида, не только обладает свойством стабилизации суспензии на длительное время, не позволяя пучкам УНТ вновь агрегировать, но и помогает при прессовании образцов керамического композита, выполняя роль технологической связки. Балочки, изготовленные с использованием диметилформамида, продемонстрировали хрупкость, их разрушение происходило в процессе

извлечения из пресс-формы. Данное вещество не подошло для использования его и в качестве диспергирующей среды для УНТ и технологической связки при полусухом формовании заготовок. Дальнейшие экспериментальные исследования продолжались при использовании композитного порошка Al_2O_3 -УНТ, полученного с использованием УНТ, диспергированных в водном растворе (1 %) поливинилового спирта.

Спекание в вакууме

При выборе печи для спекания в вакууме керамического композита, армированного углеродными нанотрубками, учитывались размеры печи, возможность проведения спекания при температурах 1700-1800 °С и возможность создания разряжения 10^{-3} мм рт. ст. в качестве среды спекания (вакуум более высоких порядков, например, 10^{-5} мм рт. ст. приводит к испарению углеродных нанотрубок [175]).

Изображение используемой вакуумной установки «Электропечь сопротивления шахтная вакуумная СШВЭ» (НПП Мосзэто, Россия) представлено на рис. 2.14. Вакуумная печь состоит из тела печи, системы понижающего и регулировочного трансформаторов, вакуумного агрегата (диффузионный насос и вакуумный затвор) и механического насоса для создания предварительного разряжения. Порошковые прессовки помещаются на специальной подставке в середину пространства между нагревательными элементами, которые располагаются вертикально вдоль стенок вакуумной камеры.

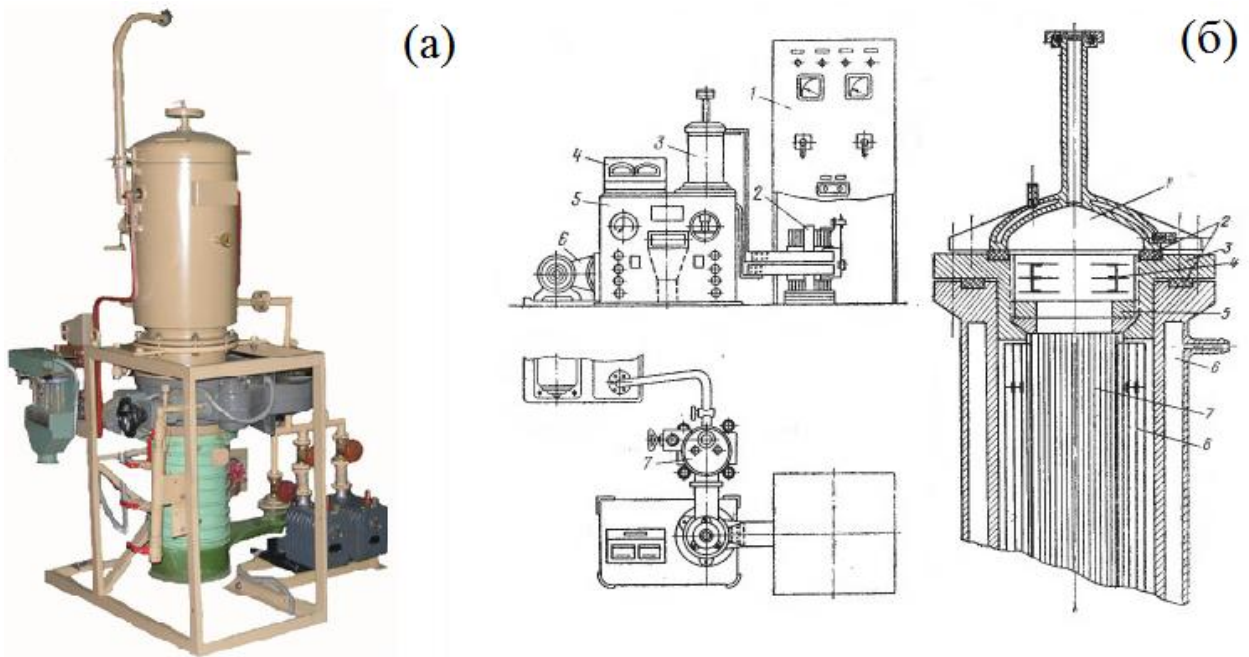


Рисунок 2.14. Вид (а) и схема (б) вакуумной печи «Электropечь сопротивления шахтная вакуумная СШВЭ 1.2,5/25-ИЗ». По центру: 1 – щит управления, 2 – понижающий трансформатор, 3 – печь, 4 – вакуумметр, 5 – стол, 6 – форвакуумный насос, 7 – вакуумный агрегат. Справа: 1 - крышка, 2 – вакуумная резина, 3 – верхний фланец, 4- молибденовые экраны, 5 медная шайба, 6 – корпус печи, 7 – нагреватель, 8 – молибденовые экраны.

Общая схема рабочего цикла печи состоит из следующих этапов:

- загрузка керамических образцов в печь;
- включение насоса предварительного разрежения для создания остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст.;
- включение системы водяного охлаждения корпуса печи;
- включение диффузионного насоса и создание давления 10^{-3} мм рт. ст.;
- включение нагрева и проведение эксперимента по заданному температурному режиму с постепенным нагревом и охлаждением;
- выключение нагрева и приведение печи в исходное состояние, выполняя этапы включения в обратном порядке.

Используемая электropечь имеет возможность выбора температуры нагрева с помощью установки мощности тока, подаваемого на

нагревательные элементы. Мощность тока задается на блоке управления печи в кВт, что создает определенные трудности при проведении спекания.

Были проведены серии предварительных запусков электропечи с целью ее калибровки (зависимость между мощностью тока и текущей температурой в камере печи). При калибровке использовался пирометр, который временно монтировался в корпус спекающей установки. Сам процесс калибровки заключался в проведении серии запусков электропечи с постепенным повышением мощности нагрева с 0 до 13 кВт с интервалом в 0,5 кВт. Полученная таким образом калибровочная кривая представлена на рис. 2.15. Максимальная температура спекания в данной печи составила 1800 °С.

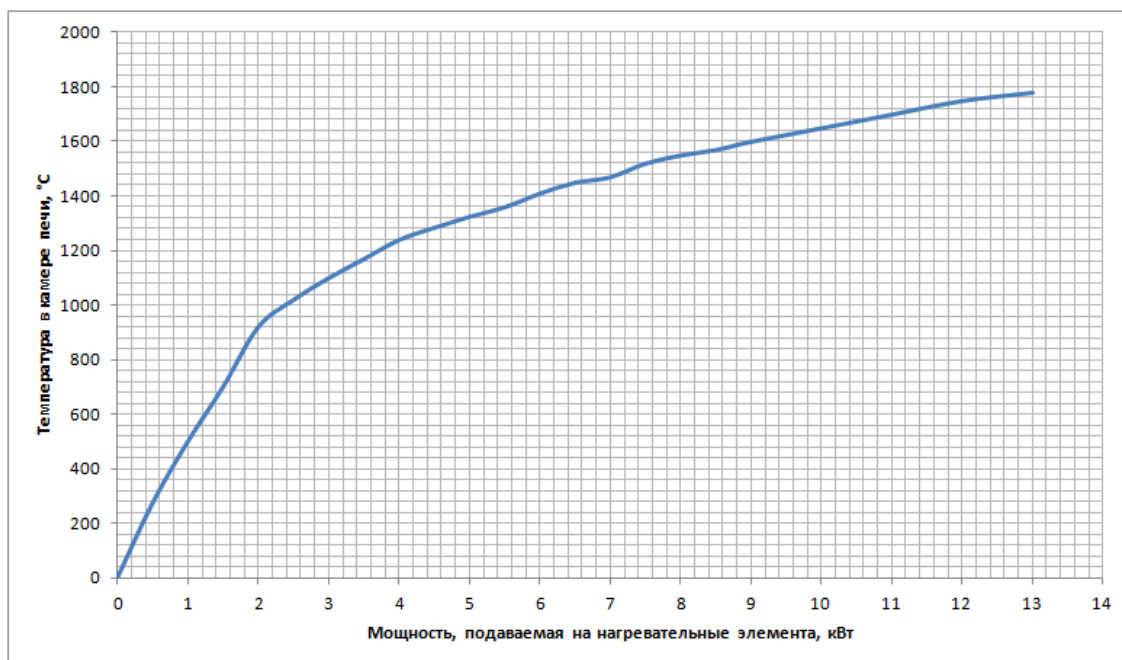


Рисунок 2.15. Калибровочная кривая вакуумной электропечи «СШВЭ 1.2,5/25-ИЗ».

Подбор температурного режима спекания

Задача подбора температурного режима спекания заключается в получении образцов композита с минимальным значением пористости (менее 0,1 %) и заданным размерам кристаллов. Оптимальный режим спекания в вакууме выявляется итерационно, алгоритм представлен на рис. 2.16.

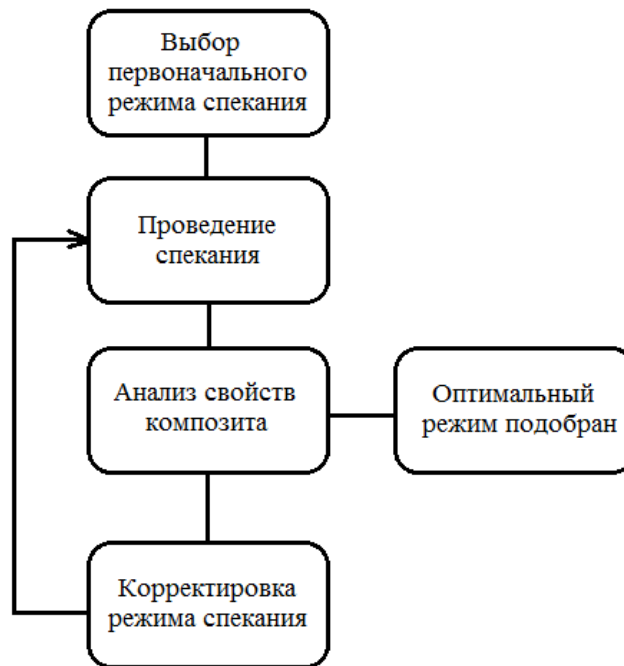


Рисунок 2.16. Схема алгоритма подбора оптимального режима спекания композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме.

Наиболее важным этапом в процессе подбора является изучение микроструктуры композита после каждого эксперимента. Под определением характера микроструктуры керамики понимается выявление геометрических размеров и расположения ее структурных элементов: зерен, межзеренных контактов и пор. Согласно методикам, описанным в разделе 2.2 главы 2, проводился анализ размера кристаллов матрицы, пористости, водопоглощения, линейной усадки и плотности. Исследование свойств композита позволяет корректировать режим спекания, основываясь на закономерностях процессов, происходящих во время температурного воздействия на порошковую прессовку.

Оценка результатов спекания, корректировка температурного режима

Процесс спекания активируется посредством нагрева порошковой прессовки до температур, близких к температуре плавления вещества матрицы. При этом протекают диффузионные процессы переноса вещества,

процессы вязкого течения и другие процессы. Подробное описание механизмов спекания представлено в литературном обзоре. Основными двумя следствиями описанных процессов является удаление пористости и рекристаллизация зерен матрицы.

Уплотнение и, соответственно, усадка порошковой прессовки во время спекания происходит за счет удаления внутренней пористости. При оптимально подобранном режиме спекания этот процесс продолжается до момента, когда разветвленная сеть пор прекращает свое существование, полностью замещившись веществом матрицы. Неверно подобранный режим приводит к наличию открытой и закрытой пористости, а так же может способствовать процессам рекристаллизации с ростом кристаллов матрицы, образованию внутрикристаллической пористости:

- *наличие открытой пористости.* Данный эффект возникает в ситуациях выбора недостаточно высокой максимальной температуры спекания и/или недостаточно продолжительной выдержки при максимальной температуре спекания. Проблема может быть решена увеличением конечной температуры и/или времени выдержки при конечной температуре;
- *наличие закрытой межкристаллической пористости.* Данный вид пористости присутствует в материалах по причине недостаточной температурной активации спекаемого материала. В зависимости от количества закрытой межкристаллической пористости проблему решают увеличением длительности промежуточной выдержки и снижением ее температуры;
- *рекристаллизация и наличие закрытой внутрикристаллической пористости.* Рост кристаллов матрицы активизируется в случае, когда происходит преобладание пограничной диффузии за счет повышения температуры спекания. В этом случае кристаллы матрицы начинают объединяться таким образом, что более крупные кристаллы увеличиваются за счет «поглощения» более

мелких. Наличие межкристаллической пористости между объединяющимися кристаллами приводит к образованию внутрикристаллической пористости. Проблему рекристаллизации матрицы возможно решить оптимальным подбором скорости нагрева материала и общей длительности процесса спекания. Для уменьшения эффекта рекристаллизации скорость нагрева увеличивают, а общую длительность спекания сокращают.

Режимы спекания образцов композита Al_2O_3 -УНТ

Подбор режима спекания производился по схеме, приведенной на рис. 2.16. Выбор остальных режимов проводился на основе результатов анализа размера кристаллов матрицы и пористости полученных образцов композита.

Обозначим критерии окончания подбора оптимального режима спекания:

- отсутствие рекристаллизации. Размер кристаллов матрицы корунда остается близким к исходному (3-5 мкм);
- закрытая внутрикристаллическая пористость менее 0,1 %;
- закрытая межкристаллическая пористость менее < 0,1 %;
- открытая пористость менее < 0,1 %.

За начальный режим спекания (режим № 1) принимаем нагрев прессовки до 1750 °С и двухчасовую выдержку при максимальной температуре. Свойства полученных материалов приведены в табл. 2.3 и табл. 2.4.

Режим № 1

- Нагрев с 25 °С до 1750 °С за 240 минут со средней скоростью 7,2 °С/мин;
- Выдержка при 1750 °С в течение 2 часов.

Таблица 2.3.

Свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 1.

УНТ, %	Размер кристаллов, мкм	Закрытая пористость			
		Внутрикристаллическая		Межкристаллическая	
		Количество, %	Размер пор, мкм	Количество, %	Размер пор, мкм
0	30-35	2	0,5	2	0,5
3	60-65	10	2-4	0	--

Таблица 2.4.

Керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 1.

Количество УНТ, %	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0	16,9	0,01	< 0,1	3,98
3	16,8	0,02	< 0,1	3,81

Спекание проводили для композита с содержанием УНТ 0 %об и 3 %об. Изучение свойств полученного материала выявило сильную рекристаллизацию зерен корунда: для оксида алюминия без УНТ размер кристаллов достиг 30 мкм, для композита с 3 %об. УНТ – 65 мкм. Закрытая пористость для неармированного оксида алюминия незначительна (2 %), для композита с 3 %об. УНТ закрытая пористость составляет 10 %. При этом открытая пористость для обоих материалов практически отсутствует.

В качестве корректировки режима увеличиваем максимальную температуру спекания и вводим промежуточную выдержку. Результаты спекания по режиму № 2 представлены в табл. 2.5 и табл. 2.6.

Режим № 2

- Нагрев с 25 °С до 1550 °С за 240 минут со средней скоростью 6,4 °С/мин;
- Выдержка при 1550 °С в течение 2 часов;
- Нагрев с 1550 °С до 1780 °С за 150 минут со средней скоростью 1,5 °С/мин;
- Выдержка при 1780 °С в течение 2 часов.

Таблица 2.5.

Свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 2.

УНТ, %	Размер кристаллов, мкм	Закрытая пористость			
		Внутрикристаллическая		Межкристаллическая	
		Количество, %	Размер пор, мкм	Количество, %	Размер пор, мкм
0	35-40	1,5-2	4-6	0	--
3	40-60	3	3-4	0	--
9	65-80	3-4	2-4	0	--
15	80-100	5-6	1-4	0	--
24	4-5	2	0,5	0	--

Таблица 2.6.

Керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 2.

Количество УНТ, %	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0	16,8	0,01	< 0,1	3,98
3	15,73	0,02	0,1	3,88
9	14,31	0,03	0,12	3,67
15	14,06	0,03	0,11	3,57

24	8,67	8,28	24,67	2,97
----	------	------	-------	------

Для режима № 2 микроструктура неармированного корунда и композита с содержанием УНТ 3-15 %об. отличается крупным размером кристаллов, их размер увеличивается при увеличении содержания УНТ от 35 до 100 мкм. Закрытая пористость невелика и наиболее выражена у образцов с 15 %об. УНТ (5-6% размером до 4 мкм). Композит с максимальным количеством УНТ (24 %об.) имеет наименьшую степень спеченности, открытая пористость составляет более 24 %.

Корректировкой режима № 2 выбираем увеличение скорости нагрева, увеличение длины конечной выдержки, уменьшение температуры спекания. Результаты спекания по режиму № 3 представлены в табл. 2.7 и табл. 2.8.

Режим № 3

- Нагрев с 25 °С до 1550 °С за 160 минут со средней скоростью 9,6 °С/мин;
- Выдержка при 1550 °С в течение 2 часов;
- Нагрев с 1550 °С до 1700 °С за 60 минут со средней скоростью 2,5 °С/мин;
- Выдержка при 1700 °С в течение 3 часов.

Таблица 2.7.

Свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 3.

УНТ, %	Размер кристаллов, мкм	Закрытая пористость			
		Внутрикристаллическая		Межкристаллическая	
		Количество, %	Размер пор, мкм	Количество, %	Размер пор, мкм
0	4-5	0	--	0	--
3	8-9	6	1-2	6	6-8

9	15-20	5	2-4	8-12	6
15	7-9	0	--	3	4-5
24	4-6	0	--	0	--

Таблица 2.8.

Керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 3.

Количество УНТ, %	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0	16,59	0,00	< 0,1	3,99
3	15,73	0,00	< 0,1	3,84
9	14,53	0,05	0,17	3,69
15	13,37	1,73	6,15	3,55
24	7,21	10,75	29,84	2,77

Исследование свойств показало, что режим № 3 позволил получить беспористый материал Al_2O_3 не армированный УНТ, который имеет размер зерна близкий к исходному размеру. Считаем данный режим оптимальным для образцов корунда без УНТ. Фотографии микроструктуры, полученные сканирующей электронной микроскопией, представлены на рис. 2.17.

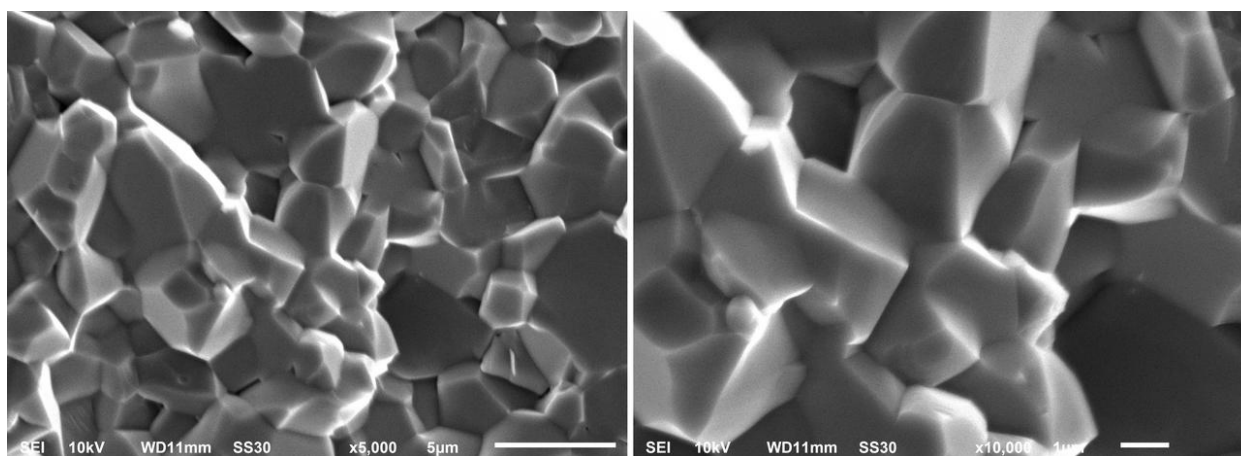


Рисунок 2.17. Керамический материал Al_2O_3 без УНТ, полученный спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 3.

Для композита с содержанием УНТ 3 %об. и 9 %об. открытая пористость также стремится к нулю, однако присутствует рекристаллизация зерна до 8-20 мкм и закрытая пористость. Композит с содержанием УНТ 15 и 24 %об. при данном режиме не достиг спеченного состояния, его открытая пористость составляет 6 и 29,84 % соответственно.

Температура спекания 1700 °С не достаточна для удаления пористости композита с содержанием УНТ более 9 %об. Сосредоточимся на подборе режима для содержания УНТ 3 %об. и 9 %об. В качестве корректировки режима № 3 уменьшим температуру промежуточной выдержки и увеличим ее продолжительность. Длительность конечной выдержки сократим до 2 часов. Результаты спекания по режиму № 4 представлены в табл. 2.9 и табл. 2.10.

Режим № 4

- Нагрев с 25 °С до 1470 °С за 140 минут со средней скоростью 10,4 °С/мин;
- Выдержка при 1470 °С в течение 3 часов;
- Нагрев с 1470 °С до 1700 °С за 160 минут со средней скоростью 1,4 °С/мин;
- Выдержка при 1700 °С в течение 2 часов.

Таблица 2.9.

Свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 4.

УНТ, %	Размер кристаллов, мкм	Закрытая пористость			
		Внутрикристаллическая		Межкристаллическая	
		Количество, %	Размер пор, мкм	Количество, %	Размер пор, мкм
0	4-5	0	--	2	1-2
3	4-6	0	--	6-9	2-4

9	5-7	0	--	7-10	2-3
---	-----	---	----	------	-----

Таблица 2.10.

Керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 4.

Количество УНТ, %	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0	--	0,05	0,23	3,87
3	---	0,56	1,52	3,57
9	---	0,79	2,14	3,33

Режим № 4 позволяет сократить рекристаллизацию до 4-7 мкм и получить нулевую внутрикристаллическую пористость. Однако присутствует большое количество межкристаллической пористости (около 10 % с размером пор до 5 мкм) для обоих вариантов композита и открытая пористость около 2 %.

Увеличивая продолжительность выдержки при температуре спекания и скорость нагрева, формируем режим № 5. Результаты спекания по режиму № 5 представлены в табл. 2.11 и табл. 2.12.

Режим № 5

- Нагрев с 25 °С до 1470 °С за 105 минут со средней скоростью 13,8 °С/мин;
- Выдержка при 1470 °С в течение 3 часов;
- Нагрев с 1470 °С до 1700 °С за 40 минут со средней скоростью 5,8 °С/мин;
- Выдержка при 1700 °С в течение 4 часов.

Таблица 2.11.

Свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 5.

УНТ, %	Размер кристаллов, мкм	Закрытая пористость			
		Внутрикристаллическая		Межкристаллическая	
		Количество, %	Размер пор, мкм	Количество, %	Размер пор, мкм
0	5-8	0	--	0	--
3	3-5	0	--	0	--
9	4-6	0	--	2	0,5-1

Таблица 2.12.

Керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 5.

Количество УНТ, %	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0	---	< 0,1	< 0,1	3,95
3	---	< 0,1	< 0,1	3,85
9	---	0,13	0,45	3,78

Представленный режим (режим № 5) можно считать оптимальным для спекания композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об. Достигнуто отсутствие роста кристаллов, их размер составил 3-5 мкм. Фотографии микроструктуры, полученные сканирующей электронной микроскопией, представлены на рис. 2.18.

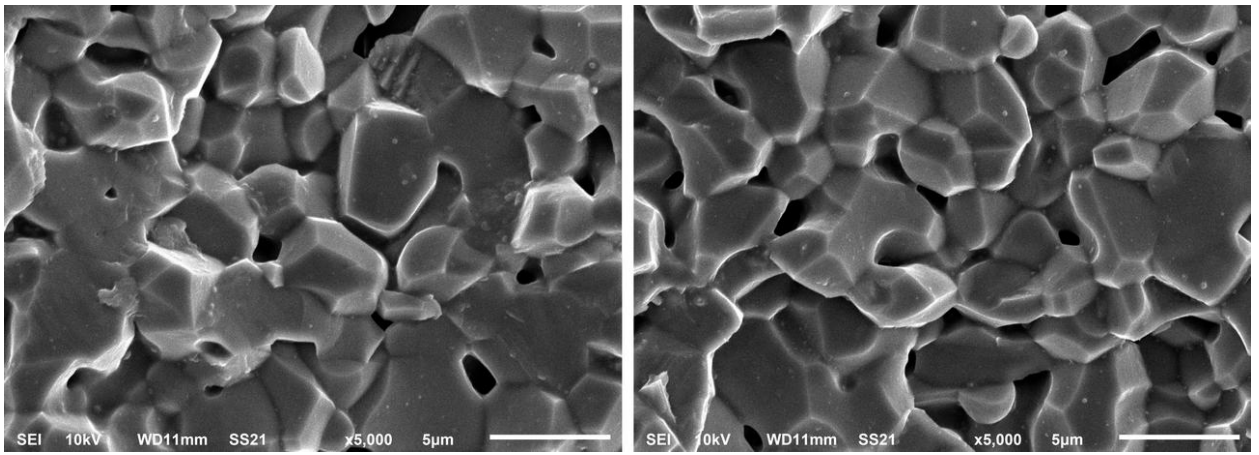


Рисунок 2.18. Керамический композит с содержанием УНТ 3 %об., полученный спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 5.

Композит с содержанием УНТ 9 %об. имеет остаточную закрытую (2 %) и открытую (0,17 %) пористость, наблюдается рекристаллизация кристаллов до 6 мкм.

Анализируя полученные результаты проведенных опытов по спеканию композита Al_2O_3 -УНТ можно сделать вывод о том, что увеличение количества УНТ в композите приводит к необходимости увеличения температуры спекания. Это можно заключить из величины открытой пористости для композитов с содержанием УНТ 15-24 %об., полученных при режимах № 2 и № 3. Температура, необходимая для спекания образцов с содержанием УНТ более 3%об., является температурой, близкой к температуре плавления матрицы оксида алюминия. Следовательно, спекание без приложения давления не позволяет производить полное удаление пористости в случае наличия высоких концентраций армирующих частиц.

Решением задачи получения плотного композиционного материала с большим количеством УНТ может стать выбор технологии искрового плазменного спекания. Данная методика сочетает в себе использование нагрева, приложения давления и коротких импульсов электрического тока, что позволяет проводить компактирование порошковых материалов за короткий промежуток времени.

Спекание композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с использованием УНТ, полученных пиролизом пропан-бутановой газовой смеси (УНТ 2-го типа)

Применение оптимального режима спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием 3 %об. УНТ 2-го типа (режим № 5), для спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием 3 %об. УНТ 1-го типа выявило отрицательное влияние неоднородности свойств УНТ на микроструктуру композита (рис. 2.19). Результаты спекания по режиму № 5 для композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с УНТ 2-го типа представлены в табл. 2.13 и табл. 2.14.

Таблица 2.13.

Свойства керамического композита Al_2O_3 -УНТ (2-й тип УНТ), полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 5.

УНТ, %	Размер кристаллов, мкм	Закрытая пористость			
		Внутрикристаллическая		Межкристаллическая	
		Количество, %	Размер пор, мкм	Количество, %	Размер пор, мкм
3	3-20	0	--	0	--

Таблица 2.14.

Керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ(2-й тип УНТ), полученного при спекании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 5.

Количество УНТ, %	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
3	---	< 0,1	< 0,1	3,85

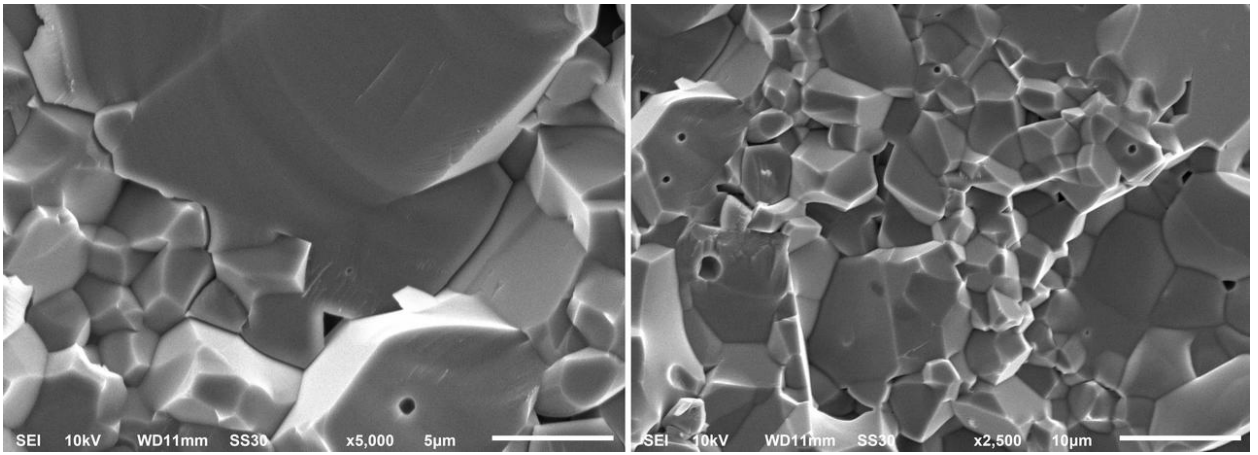


Рисунок 2.19. Композит Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 2-го типа 3 %об., полученный спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. по режиму № 5.

В результате спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (УНТ 2-го типа) с использованием режима № 5 получен плотный беспористый композит. Однако крупный размер и высокая неоднородность УНТ, полученных пиролизом пропан-бутановой смеси (разброс по величине внешнего диаметра составляет 20-200 нм против 5-40 нм для УНТ 1-го типа, удельная поверхность УНТ 2-го типа в 2 раза больше, размер и количество мезопор для УНТ 2-го типа более чем в 2 раза превышает аналогичную характеристику для УНТ 1-го типа (табл 2.1)), не позволяет получить равнокристаллитной изоморфной микроструктуры за счет различной степени влияния на рекристаллизацию кристаллов матрицы корунда. Для представленных на рис. 2.19 образцов размер зерна варьируется от 3 до 20 мкм. Подобная микроструктура не позволяет получить прирост в прочности материала, крупные кристаллы и неоднородность резко снижают механические показатели [130-133].

Таким образом, после проведения экспериментов по спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 2-го типа 3 %об. был сделан вывод о непригодности данного типа УНТ для получения композитов однородной микроструктуры. В дальнейших экспериментах искровому плазменному спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ использовался только один тип порошка: композитный порошок Al_2O_3 -УНТ, содержащий

УНТ, полученные пиролизом метан-водородной газовой смеси и диспергированные в водном растворе поливинилового спирта.

Выводы

В ходе экспериментальных работ по спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ методом спекания в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. был проведен процесс прессования, в ходе которого обнаружено, что водный раствор (1 %) диметилформаида не подходит для использования в качестве технологической связки при прессовании. Данный водный раствор исключен из дальнейших экспериментов в пользу водного раствора (1 %) поливинилового спирта.

Итерационные эксперименты по подбору температурного режима спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ позволили выявить оптимальный режим для корунда не армированного УНТ (режим № 3) и оптимальный режим для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 1-го типа 3 %об. (режим № 5).

Применение режима № 5 для спекания в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 2-го типа 3 %об. выявило негативное влияние неоднородности структуры УНТ на структуру композита. Сильный разброс по диаметрам УНТ 2-го типа (20-200 нм), их высокое содержание мезопор (в 2 раза больше чем у УНТ 1-го типа) приводят к сильной неоднородности размера кристаллов (5-20 мкм) и соответственно к снижению прочностных свойств.

Дальнейшие эксперименты по спеканию композитных порошков с высоким содержанием УНТ 1-го типа (далее просто УНТ) решено продолжить методом искрового плазменного спекания. Следующий раздел главы 2 рассматривает проведение экспериментов по искровому плазменному спеканию композитного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20-50 %об.

2.3.2.2 Искровое плазменное спекание

В разделе 2.3.2.1 главы 2, посвященном спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ в вакууме., описан процесс подбора оптимальных температурных режимов спекания для порошков композита с различным содержанием УНТ (0-24 %об.). В ходе эксперимента выявлено, что спекание композитных порошков с высоким содержанием УНТ (20-50 %об.) необходимо проводить при участии давления. Для этого спекание композита проводилось методом искрового плазменного спекания. Малая длительность процесса искрового плазменного спекания (8-10 минут) позволяет ограничить рекристаллизацию зерна матрицы корунда и при использовании оптимального режима спекания получить беспористые композитные материалы.

Исходный композитный порошок

Композитный порошок Al_2O_3 -УНТ получали методом, описанным ранее в разделе 2.3.1 главы 2. При этом использовали только УНТ, полученные пиролизом метан-водородной смеси, содержание варьировали от 20 до 50 %об. Водный раствор поливинилового спирта (1 %) использовался в качестве среды диспергирования УНТ. Процесс получения порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20-50 %об. по стадиям и по их порядку совпадает с процессом получения композитного порошка с меньшей долей армирующего компонента (рис. 2.1).

Проведение искрового плазменного спекания

Для консолидации порошка искровым плазменным спеканием использовалась установка FCT-HP D 25 (рис. 2.20). Данная печь позволяет достигать температуры 2400 °С и может использоваться в качестве среды как вакуум (5×10^{-2} мбар), так и инертный газ (Ar/N_2). Измерение и регулирование температуры может осуществляться посредством аксиально/радиально установленных пирометров и/или гибких термоэлементов.

Все оборудование установки FCT-HP D 25 имеет связь с компьютером, что дает возможность контролировать процесс спекания в режиме реального времени. Исходные данные для анализа происходящих процессов во время спекания предоставляются в текстовом и графическом формате.

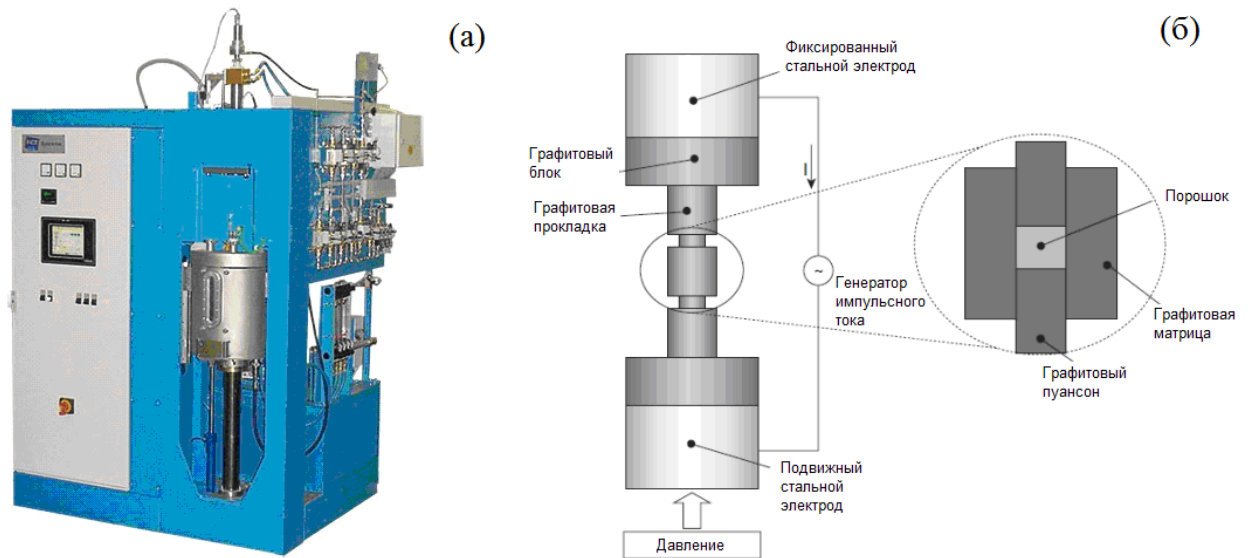


Рисунок 2.20. Общий вид и принципиальная схема работы установки искрового плазменного спекания (а) - установка импульсного плазменного спекания FCT-HP D 25, (б) - схема работы камеры спекания.

Помещение порошка в камеру спекания осуществлялась следующим образом: в пресс-форму помещалась часть порошка и подпрессовывалась ручным прессом с минимальным усилием, затем досыпалась еще часть порошка, и процесс повторялся 2-4 раза, пока вся необходимая масса порошка не оказывалась уплотненной в пресс-форме. Далее графитовая пресс-форма с уплотненным порошком помещалась в пресс, смонтированный в вакуумной камере установки. При помощи контроллера задавалась программа спекания образцов. В программе задавались усилие, рабочая атмосфера, скорость нагрева, максимальная температура и время выдержки.

Режим спекания керамики методом искрового плазменного спекания состоял из нескольких этапов:

- на первом этапе программы осуществляется откачка камеры, образец подпрессовывается с усилием 5 кН;
- на втором этапе происходит плавное увеличение прикладываемого усилия до 10 кН, и начинается нагрев;
- на третьем этапе производится нагрев до температуры 450 °С, с которой осуществляется контроль пирометром, начинается импульсное воздействие;
- на четвертом этапе камера заполняется рабочим газом, и образец выдерживается в этой среде заданное время при температуре 450 °С.
- на пятом этапе осуществляется нагрев с 450 °С до максимальной температуры, увеличивается прикладываемое усилие (до 20 кН);
- на шестом этапе происходит изотермическая выдержка;
- на последнем этапе задается скорость охлаждения пресс-формы. После остывания пресс-формы до комнатной температуры производилось ее извлечение из камеры.

Весь процесс спекания можно условно разделить на три стадии:

- на первой стадии искрового плазменного спекания компакт претерпевает термическое расширение. Усадка на данной стадии происходит за счет испарения сорбированной влаги и выгорания примесных веществ;
- на протяжении второй стадии идет интенсивное уплотнение компакта;
- на третьей стадии происходит охлаждение пресс-формы со спеченным изделием, происходит термическое сжатие за счет остывания образца.

Режимы искрового плазменного спекания

Задачей проведения экспериментов по спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ методом искрового плазменного спекания являлось получение беспористого материала (пористость менее 0,1 %) с размером кристаллов, равным исходному размеру зерен керамического порошка (3-4 мкм). Скорость нагрева порошка и использование электрических импульсов снижает временную продолжительность спекания и, следовательно, предотвращает процесс роста кристаллов. При минимизации рекристаллизации отсутствует необходимость учета размера кристаллов при определении оптимального режима спекания, учитывается только пористость.

Для определения режима спекания установим следующие параметры:

- скорость нагрева, °С/мин;
- время нагрева от начальной температуры (450°С) до температуры спекания, мин-сек;
- температура спекания (температура выдержки), °С;
- длительность выдержки при температуре спекания, мин-сек.

Общая стратегия подбора температуры выбрана как варьирование одного параметра при фиксированном значении остальных параметров. Основными параметрами, влияющими на эффективность удаления пористости порошка, является температура и длительность конечной температурной выдержки. Установим длительность выдержки постоянной (3 минуты), а ее температуру изменяем от 1500 °С до 1600 °С. Для каждого процентного содержания УНТ проведем спекание в трех режимах:

- при температуре спекания 1500°С;
- при температуре спекания 1550°С;
- при температуре спекания 1600°С.

Таким образом, определим зависимость между остаточной пористостью материала и конечной температурой.

Варьирование скорости и времени нагрева проводим фиксированием одного из этих параметров (величина второго параметра вычисляется на основании установленной температуры спекания). Установив время нагрева как 3 минуты, получим скорости нагрева 350 °С/мин, 367 °С/мин и 383 °С/мин для режимов с температурами спекания 1500 °С, 1550 °С и 1600 °С соответственно. При фиксации скорости нагрева на величине 200 °С/мин получим время нагрева 5-15 мин-сек, 5-30 мин-сек и 5-45 мин-сек для режимов с температурами спекания 1500 °С, 1550 °С и 1600 °С. В случае фиксации скорости нагрева как 300 °С/мин время нагрева составит 3-30 мин-сек, 3-40 мин-сек и 3-50 мин-сек для режимов с температурами спекания 1500 °С, 1550 °С и 1600 °С. Всего было выбрано 9 режимов спекания порошка Al_2O_3 -УНТ, сводная информация о выбранных режимах представлена в табл. 2.15.

Таблица 2.15.

Режимы обжига образцов композита Al_2O_3 -УНТ при искровом плазменном спекании.

№ режима	Скорость нагрева, °С/мин	Время нагрева с 450 °С до температуры спекания, мин-сек	Температура спекания, °С	Длительность выдержки при температуре спекания, мин-сек
1	350	3-00	1500	3-00
2	367	3-00	1550	3-00
3	383	3-00	1600	3-00
4	200	5-15	1500	3-00
5	200	5-30	1550	3-00
6	200	5-45	1600	3-00
7	300	3-30	1500	3-00
8	300	3-40	1550	3-00
9	300	3-50	1600	3-00

Представленные в табл. 2.15 режимы спекания позволяют проследить влияние скорости нагрева, длительности нагрева и величины температуры спекания на эффективность удаления пористости при консолидации композитного порошка.

Результаты искрового плазменного спекания

Эксперименты проводили сериями для каждого варианта спекаемого порошка (корунд без УНТ, композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20 %об., композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об., композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 50 %об.). Керамические свойства измерялись согласно методикам измерений, представленным в разделе 2.2 главы 2. Изучение микроструктуры полученных композитов проводилось сканирующей микроскопией (JSM-6510LV) сколов материала.

Первая серия (порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 50 %об.)

Композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 50 %об. спекали при режимах № 1, № 2 и № 3 (табл. 2.15). Результаты измерения керамических свойств представлены в табл. 2.16, фотографии микроструктуры – на рис. 2.21.

Таблица 2.16.

Температурные режимы и керамические свойства для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 50 %об., полученного по технологии искрового плазменного спекания.

УНТ , %	№ режи ма	Скорость нагрева, °С/мин	Температура спекания, °С	Водопогло щение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
50	1	350	1500	0,66	3,05	3,62
50	2	367	1550	0,05	0,26	3,74
50	3	383	1600	0,05	0,20	3,70

Основным варьируемым параметром для режимов №№1-3 является величина температуры спекания. Остальные параметры фиксированы, скорость нагрева изменяется соответственно изменению температуры спекания. Представленные в табл. 2.16 результаты свидетельствуют о том, что температура выдержки 1500 °С является недостаточной для удаления пористости материала (открытую пористость 3,05 %). Режимы № 2 и № 3 показали лучшие результаты, однако значения пористости композита, полученного при данных режимах, также не являются нулевым (0,25 %).

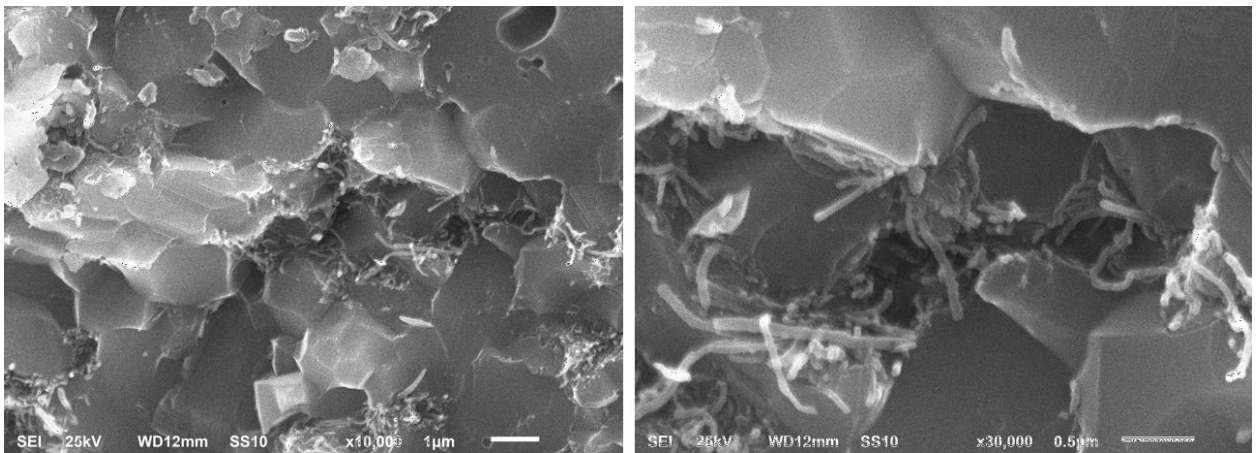


Рисунок 2.21. Микроструктура композита Al_2O_3 -УНТ с 50 %об. УНТ, полученных искровым плазменным спеканием по режиму № 3.

Микроструктура композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 50 %об. (рис. 2.21) состоит из плотно спеченных кристаллов корунда, обрамленных по граням кристалла углеродными нанотрубками. Размер кристаллов составляет 3-4 мкм.

Вторая серия (порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об.)

Режимы № 4, № 5 и № 6 (табл. 2.15) использовались для спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. Результаты измерения керамических свойств представлены в табл. 2.17, фотографии микроструктуры – на рис. 2.22.

Температурные режимы и керамические свойства для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об., полученного по технологии искрового плазменного спекания.

УНТ, %	№ режима	Скорость нагрева, °С/мин	Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
30	4	200	1500	2,36	10,33	3,44
30	5	200	1550	1,95	3,21	3,50
30	6	200	1600	0,00	0,00	3,86

Для режимов №№4-6 фиксированная скорость нагрева составляет 200 °С/мин, что обеспечивает различное время нагрева порошка до температур спекания 1500 °С, 1550 °С и 1600 °С. Результаты по величине открытой пористости композита, представленные в табл. 2.17, свидетельствуют о том, что спекание при температуре менее 1600 °С не приводит к нулевым значениям пористости. Пористость таких композитов составляет 10,33 % для температуры 1500°С и 3,21 % для температуры 1550 °С соответственно. Из этого следует, что для успешного спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. необходимо установить температуру спекания 1600 °С.

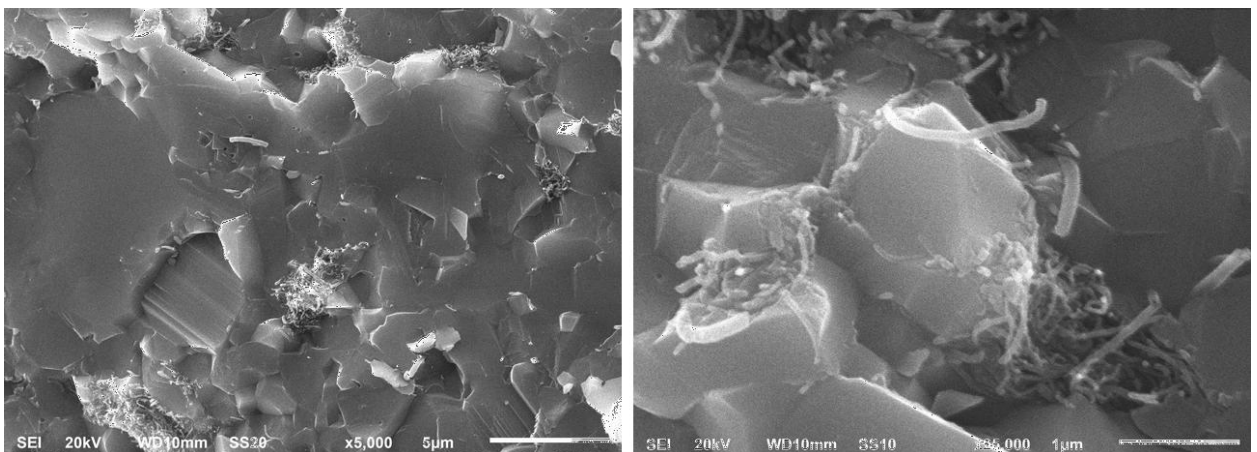


Рисунок 2.22. Микроструктура композита Al_2O_3 -УНТ с 30 %об. УНТ, полученных искровым плазменным спеканием по режиму № 6 (табл. 2.15).

Микроструктура композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. (рис. 2.22) схожа с микроструктурой композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 50 %об. В обоих случаях кристаллы корунда чрезвычайно плотно спечены между собой, их границы трудноразличимы. Размер кристаллов составляет 3-4 мкм. Углеродные нанотрубки распределены по граням кристаллов.

Третья серия (порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20 %об.)

Композитный порошок Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20 %об. спекали при режимах № 7, № 8 и № 9 (табл. 2.15). Результаты измерения керамических свойств представлены в табл. 2.18, фотографии микроструктуры – на рис. 2.23.

Таблица 2.18.

Температурные режимы и керамические свойства для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20 %об., полученного по технологии искрового плазменного спекания.

УНТ , %	№ режи ма	Скорость нагрева, °С/мин	Температура спекания, °С	Водопогло щение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
20	7	300	1500	1,27	5,78	3,58
20	8	300	1550	0,95	2,12	3,65
20	9	300	1600	0,00	0,00	3,86

Скорость нагрева для режимов №№7-9 установлена как 300 °С/мин, время нагрева варьируется в зависимости от конечной температуры, при которой происходит выдержка. Результаты, представленные в табл. 2.18, указывают на схожее поведение композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20 %об. и 30 %об.: для третьей серии обжигов также не было достигнуто нулевое значение пористости композита для температур спекания 1500 °С и 1550 °С. Однако стоит отметить, что увеличение

скорости нагрева до 300 °С/мин приводит к уменьшению конечной пористости материала (пористость композита при скорости нагрева 300 °С/мин на 66-55 % меньше по сравнению с пористостью при скорости нагрева 200 °С/мин.)

Влияние температуры спекания на конечную пористость прослеживается для всех 3х проведенных серий: температура 1600 °С позволяет получить плотноспеченные образцы композита, в то время как более низкие температуры спекания приводит к остаточной пористости 0,26–10,33 %.

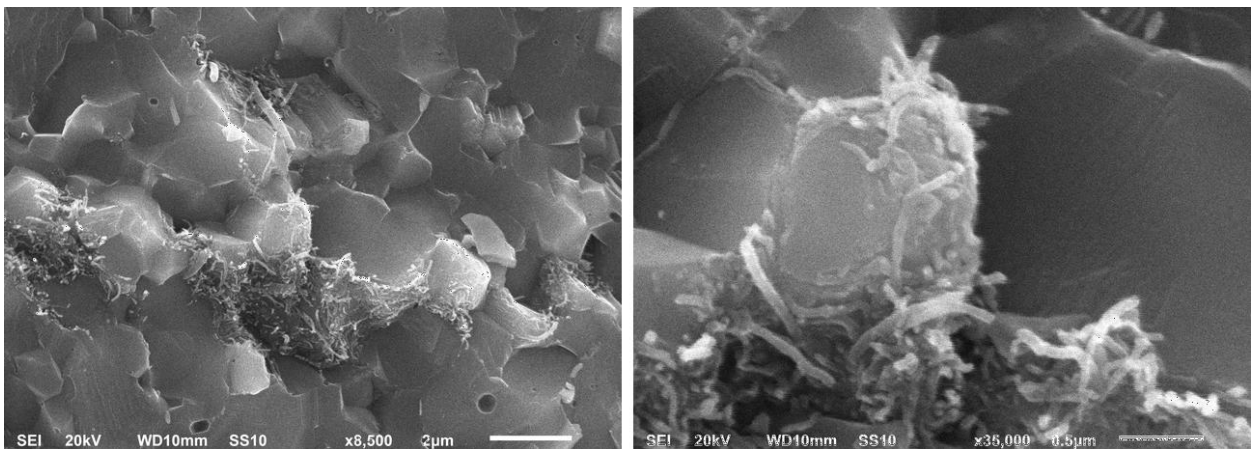


Рисунок 2.23. Микроструктура композита Al_2O_3 -УНТ с 20 %об. УНТ, полученных искровым плазменным спеканием по режиму № 9 (табл. 2.15).

Кристаллы композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20 %об. (рис. 2.23) имеют размер 3-4 мкм, они плотно прилегают друг к другу. Углеродные нанотрубки расположены по граням кристаллов.

Четвертая серия (порошок корунда без УНТ)

Для сравнения результатов спекания и выявления характера влияния УНТ на пористость получаемых полуфабрикатов была проведена серия экспериментов по спеканию порошка корунда, не содержащего УНТ. Для данной серии использовалось по одному режиму, входящему в каждую ранее проведенную серию: режим № 7, режим № 2 и режим № 6 (табл. 2.15).

Результаты измерения керамических свойств представлены в табл. 2.19, фотографии микроструктуры – на рис. 2.24.

Таблица 2.19.

Температурные режимы и керамические свойства корунда, полученного по технологии искрового плазменного спекания.

УНТ, %	№ режима	Скорость нагрева, °С/мин	Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0	7	300	1500	1,53	6,98	3,58
0	2	367	1550	0,02	0,11	3,85
0	6	200	1600	0,00	0,00	3,93

Табл. 2.19 демонстрирует сохранение тенденции наличия открытой пористости у образцов с низкими температурами спекания (1500 °С и 1550 °С). Сравнивая открытую пористость материала при скорости нагрева 300°С/мин и 200°С/мин можно отметить, что влияние данного параметра на величину пористости меньше, влияния температуры спекания композита.

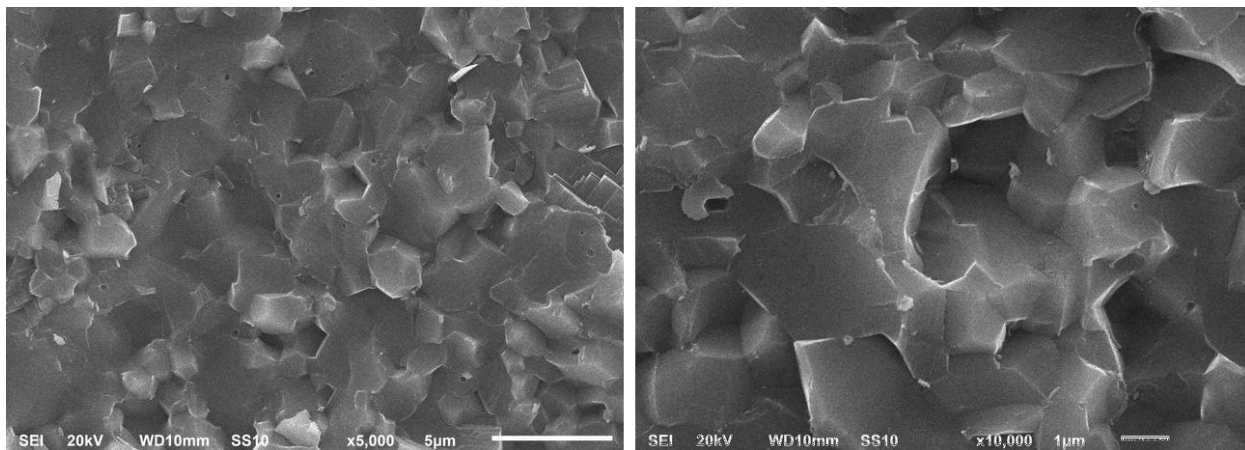


Рисунок 2.24. Микроструктура образцов Al_2O_3 без содержания УНТ, полученных искровым плазменным спеканием по режиму № 6 (табл. 2.15).

Для керамических образцов без УНТ (рис. 2.24) микроструктура так же представляет собой чрезвычайно плотно спеченные кристаллы корунда, границы между зернами прослеживаются только при сильном увеличении.

Кристаллы изоморфны и имеют размер, идентичный размеру зерна исходного порошка (3-4 мкм).

Выводы

Проведенные эксперименты по искровому плазменному спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ позволяют говорить о том, что величина температуры обжига является преобладающим фактором, влияющим на пористость композита. Выдержка при 1600 °С вне зависимости от скорости нагрева композитного порошка позволяет получить высокоплотные композиты с нулевой открытой пористостью (для композита с 50 %об. УНТ – 0,26). Уменьшение скорости нагрева увеличивает пористость образцов, что подтверждается сравнением результатов искрового плазменного спекания для режимов с температурой обжига 1500 °С (режимы № 1, № 4, № 7). При увеличении скорости нагрева от 200 °С/мин до 300 °С/мин и затем до 350 °С/мин конечная открытая пористость уменьшается от 10,33 % до 5,78 % и до 3,05 % соответственно. Таким образом, нулевую пористость спекаемых образцов можно получить при увеличении температуры конечной выдержки и одновременном увеличении скорости нагрева прессовки.

Отмечая влияние УНТ на керамические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, можно говорить о том, что их содержание затрудняет процесс спекания. УНТ препятствуют удалению остаточной пористости материала, что приводит к необходимости увеличения температуры спекания.

Микроструктура материалов с нулевой пористостью (композитов с содержанием УНТ 30 %об. и 20 %об. и неармированного корунда), полученных по технологии искрового плазменного спекания, представляет собой плотно спеченные зерна корунда. Это указывает на большую эффективность используемого метода спекания, плотная микроструктура позволяет предполагать увеличение механических свойств полученных материалов.

2.4 Механические свойства композиционного материала Al_2O_3 -УНТ

Прочностные характеристики являются ключевыми для описания свойств композиционных материалов. Производство композита с однородной микроструктурой и малым размером зерна матрицы позволяет предположить значительное увеличение прочности за счет совокупности факторов: наличие армирующей фазы, равномерное распределение армирующей фазы, малый размер кристаллов матрицы.

2.4.1 Механические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме

Раздел 2.3.2.1 главы 2 был посвящен спеканию композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3-24 %об. Целью текущего раздела является определение прочностных свойств композитного материала Al_2O_3 -УНТ, сравнение полученных значений с величиной прочности неармированной матрицы корунда, выявление влияния количества УНТ на степень упрочнения матрицы. Механические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме

Композит Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3-24 %об. был получен спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температурах спекания 1700-1780 °С. Ниже приводятся следующие виды его механических свойств:

- прочность на изгиб $\sigma_{изг}$, МПа;
- микротвердость H_v , ГПа;
- трещиностойкость K_{IC} , МПа·м^{1/2}.

Перечисленные механические свойства определялись по методикам, описанным в разделе 2.2 главы 2.

Результаты измерения прочности на изгиб

Прочность на изгиб для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст., вычислялась на основании экспериментов по

нагрузению, проведенных на разрывной машине. Полученные результаты представлены в табл. 2.20, подробное описание режимов спекания приведено в разделе 2.3.2.1 главы 2.

Таблица 2.20.

Результаты измерения прочности на изгиб для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст.

Режим	УНТ, %об.	Прочность на изгиб, МПа	Пористос ть, %	Средняя плотность, %	Размер кристаллов, мкм
Режим № 2:	0	246,9± 9,2	< 0,1	3,98	35-40
Выдержка при 1550 °С – 2 ч	3	283,1 ± 5,5	0,1	3,88	40-60
	9	309,3± 3,1	0,12	3,67	65-80
Выдержка при 1780 °С – 2 ч	15	318,6± 5,0	0,11	3,57	80-100
	24	115,5± 8,4	24,67	2,97	4-5
Режим № 3:	0	321,1 ± 5,7	< 0,1	3,99	4-5
Выдержка при 1550 °С – 2 ч	3	367,1 ± 3,9	< 0,1	3,84	8-9
	9	315,2± 7,7	0,17	3,69	15-20
Выдержка при 1700 °С – 3 ч	15	204,0± 9,1	6,15	3,55	7-9
	24	110,0± 11,9	29,84	2,77	4-5
Режим № 4:	0	302,9 ± 10,1	0,23	3,87	4-5
Выдержка при 1470 °С – 3 ч	3	341,9 ± 14,4	1,52	3,58	4-6
	9	291,5± 19,3	2,14	3,33	5-7
Выдержка при 1700 °С – 2 ч					
Режим № 5:	0	315,5	< 0,1	3,95	5-8
Выдержка при 1470 °С – 3 ч	3	470,4 ± 5,2	< 0,1	3,85	3-5
	9	408,9± 3,7	0,45	3,78	4-6
Выдержка при 1780 °С – 4 ч					

Анализируя данные табл. 2.20, можно сделать вывод о наличии влияния пористости и размера кристаллов матрицы композита на его механическую прочность. Размер кристаллов композита последовательно уменьшается от режима № 2 до режима № 5: при режиме № 2 размер кристаллов композита с пористостью близкой к нулю составил 35-100 мкм, а при режиме № 5 он снизился до 3-5 мкм. В соответствии с этим происходит увеличение прочностных характеристик от 247-319 МПа до 408-470 МПа.

Увеличение количества армирующего компонента также увеличивает прочность композита. Эта тенденция прослеживается всех режимов спекания и вариантов количественного содержания УНТ. При этом композит Al_2O_3 -УНТ имеющий небольшое содержание пористости все равно имеет высокую прочность за счет содержания УНТ. Например, прочность на изгиб для композита с содержанием УНТ 9 %об. и 0,45 % пористости на 27 % выше значения для беспористого неармированного корунда.

Максимальные значения прочности на изгиб (470 МПа) было получено для композита с содержанием УНТ 3 %об. при использовании температурного режима № 5. Прочность корунда без УНТ, спеченного при оптимальном режиме (режим № 3), достигает величины 321 МПа, что позволяет говорить о 46 % увеличении прочности для образцов с нулевой пористостью и содержанием УНТ 3 %об.

Результаты измерения микротвердости и трещиностойкости

Результаты измерения микротвердости и трещиностойкости композита Al_2O_3 -УНТ представлены в табл. 2.21 и табл. 2.22.

Таблица 2.21.

Результаты измерения микротвердости для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст..

Режим	УНТ, %об.	Микро- твердость, ГПа	Пористость, %	Размер кристаллов, мкм
Режим № 2:	0	20,1	< 0,1	35-40
Выдержка при 1550 °С – 2 ч	3	19,9	0,1	40-60
	9	19,9	0,12	65-80
Выдержка при 1780 °С – 2 ч	15	19,8	0,11	80-100
	24	14,6	24,67	4-5
Режим № 3:	0	20,2	< 0,1	4-5
Выдержка при 1550 °С – 2 ч	3	19,9	< 0,1	8-9
	9	19,8	0,17	15-20
Выдержка при 1700 °С – 3 ч	15	16,2	6,15	7-9
	24	13,5	29,84	4-5
Режим № 4:	0	19,9	0,23	4-5
Выдержка при 1470 °С – 3 ч	3	19,8	1,52	4-6
	9	19,7	2,14	5-7
Выдержка при 1700 °С – 2 ч				
Режим № 5:	0	20,2	< 0,1	5-8
Выдержка при 1470 °С – 3 ч	3	20,2	< 0,1	3-5
	9	19,6	0,45	4-6
Выдержка при 1780 °С – 4 ч				

Очевидно, что микротвердость композитного материала не зависит от количества армирующего компонента в матрице оксида алюминия. Данная характеристика имеет сильную зависимость от пористости материала, что можно наблюдать из табл. 2.21. Например, для режима № 2 микротвердость композита с содержанием УНТ 24 %об. снизилась с 20 до 14 ГПа при увеличении пористости от 0 до 25 %, а для режима № 3 пористость данного композита снижается до 13 ГПа при увеличении пористости до 30 %. Влияние размера кристаллов матрицы корунда на значение микротвердости из представленных данных не прослеживается.

Таблица 2.22.

Результаты измерения трещиностойкости для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст..

Режим	УНТ, %об.	Трещиностойкость, $МПа \cdot м^{1/2}$	Пористость, %	Размер кристаллов, мкм
Режим № 3: Выдержка при 1550 °С – 2 ч Выдержка при 1700 °С – 3 ч	0	3,2	< 0,1	4-5
Режим № 5: Выдержка при 1470 °С – 3 ч Выдержка при 1780 °С – 4 ч	3	4,21	< 0,1	3-5

Коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) определяли неармированного корунда, спеченного по режиму № 3 и композита Al_2O_3 -УНТ с количественным содержанием УНТ 3 %об., который спекался при режиме № 5. Полученные данные позволяют говорить о том,

что трещиностойкость композита увеличивается при армировании матрицы корунда углеродными нанотрубками. Увеличение трещиностойкости составило 31,6 %.

2.4.2 Механические свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием

Искровое плазменное спекание позволило получить цилиндрические композитные образцы Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20-50 %об. Для полученных дисков определяли следующие виды механической прочности:

- прочность на изгиб $\sigma_{изг}$, МПа;
- микротвердость H_v , ГПа;
- трещиностойкость K_{IC} , МПа·м^{1/2}.

Перечисленные механические свойства определялись по методикам, описанным в разделе 2.2 главы 2.

Результаты измерения прочности на изгиб

Для определения прочности на изгиб цилиндрических образцов композитного материала полученные образцы подвергались обработке с целью придания им формы прямоугольных балочек 40*6*4 мм. Результаты измерения прочности на изгиб представлены в табл. 2.23.

Таблица 2.23.

Результаты измерения прочности на изгиб для композита Al_2O_3 , полученного искровым плазменным спеканием

Содержание УНТ, %об.	Скорость нагрева, °С/мин	Температура выдержки, °С	Прочность на изгиб, МПа	Пористость, %
50	350	1500	580± 5,0	3,05
50	367	1550	640± 5,0	0,26
50	383	1600	630± 5,0	0,20

30	200	1500	250± 5,0	10,33
30	200	1550	470± 5,0	3,21
30	200	1600	550± 5,0	< 0,1
20	300	1500	390± 5,0	5,78
20	300	1550	430± 5,0	2,12
20	300	1600	520± 5,0	< 0,1
0	300	1500	380± 5,0	6,98
0	367	1550	410± 5,0	0,11
0	200	1600	430± 5,0	< 0,1

Результаты измерения микротвердости

Результаты определения микротвердости по Виккерсу для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием, представлены в табл. 2.24.

Таблица 2.24.

Результаты измерения микротвердости для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием.

Содержание УНТ, %об.	Скорость нагрева, °С/мин	Температура выдержки, °С	Микротвердость, ГПа	Пористость, %
50	350	1500	17,9	3,05
50	367	1550	19,3	0,26
50	383	1600	19,4	0,20
30	200	1500	16,5	10,33
30	200	1550	18,6	3,21
30	200	1600	19,6	< 0,1
20	300	1500	17,3	5,78
20	300	1550	18,1	2,12

20	300	1600	19,6	< 0,1
0	300	1500	19,2	6,98
0	367	1550	20,7	0,11
0	200	1600	21,1	< 0,1

Анализируя табл. 2.24 можно проследить, что значение микротвердости зависит от пористости материала. При этом количество армирующего компонента в композите не влияет на величину его микротвердости, значения 19,4-19,6 ГПа были получены композита с содержанием УНТ 20-50 %об., которые имели пористость, близкую к нулевой. Увеличение пористости до 5,78 % и до 10,33 % приводит к падению значения микротвердости до 17,3 и 16,5 ГПа соответственно.

Результаты измерения трещиностойкости

Результаты определения коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкость) для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием, представлены в табл. 2.25.

Таблица 2.25.

Результаты измерения трещиностойкости для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием.

Содержание УНТ, %об.	Скорость нагрева, °С/мин	Температура выдержки, °С	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Пористость, %
50	350	1500	5,9	3,05
50	367	1550	6,9	0,26
50	383	1600	7,2	0,20
30	200	1500	4,5	10,33
30	200	1550	5,1	3,21
30	200	1600	6,9	< 0,1

20	300	1500	4,6	5,78
20	300	1550	4,8	2,12
20	300	1600	6,2	< 0,1
0	300	1500	2,4	6,98
0	367	1550	2,9	0,11
0	200	1600	3,5	< 0,1

Трещиностойкость композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием увеличивается с увеличением количества армирующего компонента со значения $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для корунда без УНТ до значения $7,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для композита с 50 %об. УНТ. Это более чем двукратное увеличение данной характеристики. Увеличение пористости композита, напротив, негативно отражается на величине трещиностойкости: для композита с содержанием УНТ 30 %об. трещиностойкость при пористости в 10 % снижается на 35 %, с для композита с содержанием УНТ 20 %об. трещиностойкость при пористости в 5,8 % снижается на 26 %

2.5 Выводы по главе 2

1. В ходе экспериментальных работ проведены исследования по получению керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с различной долей армирующего компонента 0-50 %об. Проведен анализ существующих методологий получения композитных материалов и выделены основные этапы разрабатываемой методики (рис. 2.1). Выбраны методы реализации стадии диспергирования УНТ, стадии гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия, стадии сушки и гранулирования композитного порошка.

2. Для этапа приготовления композитного порошка исходными веществами были выбраны промышленный глинозем марки ГЛМК и углеродные нанотрубки двух типов, производящиеся на полупромышленном

реакторе лаборатории РХТУ им. Д.И. Менделеева. Изучены свойства обоих типов углеродного материала. Установлено, что УНТ, полученные пиролизом пропан-бутановой газовой смеси, имеют сильную неоднородность свойств (табл.2.1).

3. Выявлено, что на стадии спекания проявляется влияние свойств используемого типа УНТ. Анализ образцов композита с использованием различных типов УНТ выявил непригодность УНТ, полученных пиролизом пропан-бутановой газовой смеси, для получения композита с однородной микроструктурой: размер кристаллов матрицы корунда варьировался от 3 до 20 мкм.

4. Для стадии диспергирования отобраны 4 вида водных растворов (1 %об.): этиловый спирт, изопропиловый спирт, поливиниловый спирт, диметилформамид. Результатом проведения диспергирования с помощью ультразвука УНТ в жидкой среде установлено, что стабильную дисперсию УНТ могут поддерживать только водные растворы диметилформамида и поливинилового спирта, их стабильность наблюдалась в течение нескольких дней. Установлено, что для увеличения эффективности расслоения пучков УНТ во время ультразвукового озвучивания следует поддерживать соотношение между объемом диспергирующей жидкости и объемом УНТ как 5 : 1 (или более), большие концентрации УНТ ухудшают качество суспензии. Проведенное исследование оптимальной продолжительности диспергирования показало, что для получения дисперсии с неразличимыми глазу пучками УНТ достаточно 1 часа озвучивания с частотой 22 кГц.

5. Проведена гомогенизация суспензии УНТ и порошка оксида алюминия в мельнице планетарного типа. Смешение компонентов происходило в течение 20 минут. Сушка композитной суспензии и гранулирование порошка позволяют сохранить достигнутое на стадии гомогенизации равномерное распределение армирующих элементов в объеме матрицы.

6. Композитный порошок Al_2O_3 -УНТ, использующийся для спекания в вакууме, проходил перед этим стадию одноосного прессования с давлением прессования 100 МПа для формования заготовок композита в виде балочек $40 \times 6 \times 4$ мм. В процессе прессования выявлено, что использование диметилформамида в качестве агента, способствующего диспергации УНТ, затрудняет дальнейшее прессование заготовок. Их хрупкость проявляется уже при извлечении прессовки из пресс-формы, поэтому данное вещество не может быть использовано в качестве технологической связки при полусухом прессовании заготовок. Использование диметилформамида было прекращено, в качестве диспергирующего вещества и технологической связки при полусухом прессовании в дальнейшем использовался поливиниловый спирт.

7. Осуществлен подбор температурных режимов спекания для неармированного оксида алюминия и для керамического композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об. Для неармированного корундового материала использовался режим с промежуточной двухчасовой выдержкой при температуре 1550 °С и трехчасовой выдержкой при температуре спекания 1700 °С. Для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об. оптимальным является режим с промежуточной трехчасовой выдержкой при температуре 1470 °С и четырехчасовой выдержкой при температуре спекания 1700 °С.

8. Проведена оценка возможности продолжения подбора температурных режимов для композита с количеством УНТ более 3 %об. Принято решение использования искрового плазменного спекания при получении композита с содержанием УНТ 20-50 %об.

9. Произведен выбор режимов искрового плазменного спекания. Основным параметром варьирования выбрана температура конечной выдержки, она изменяется как 1500 °С, 1550 °С и 1600 °С. При этом продолжительность выдержки для всех режимов установлена как 3 минуты. Кроме температуры спекания устанавливалась скорость нагрева или время

нагрева порошка: для образцов с 20 %об УНТ скорость нагрева составила 200 °С/мин, для образцов с 30 %об. УНТ скорость нагрева выбрана как 300 °С/мин, для порошка с 50 %об. УНТ установлено время нагрева до температуры спекания в 3 минуты.

10. Проведенные серии спекания для выбранных температурных режимов показали, что для получения нулевой открытой пористости образца необходимо достижение температуры спекания 1600 °С. При использовании более низких температур пористость композита составляла 0,20-10,33 %. Установлено влияние скорости нагрева порошка до температуры спекания: чем выше скорость нагрева, тем менее пористой получается конечная структура. Соответственно, для получения оптимальных результатов необходимо выбирать режим с высокой скоростью нагрева (от 200 °С/мин и выше) и температурой спекания от 1600 °С.

11. Произведено измерение механической прочности для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. Изучено влияние пористости, размера зерна и количества УНТ на величину прочности. Установлена сильная зависимость величины прочности на изгиб от пористости и количества УНТ в композите, в то время как размер кристаллов матрицы корунда влияет незначительно. Наилучшие показатели прочности были получены для корунда без УНТ, спеченного по режиму № 3 и для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ с 3 %об., спеченного по режиму № 5. Прочность на изгиб для композита достигает значения 470 МПа, что в 1,5 раза выше, чем прочность на изгиб неармированного оксида алюминия (321 МПа).

12. Измерены характеристики микротвердости и трещиностойкости для композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме. Величина микротвердости не зависит от количества УНТ, а зависит только от пористости композита. Микротвердость беспористого композита Al_2O_3 -УНТ (3 %об. УНТ) составляет 20,2 ГПа, что совпадает со значением микротвердости, полученном для беспористой неармированной корундовой

матрицы. Трещиностойкость композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об. возрастает на 31,6 % по сравнению с неармированной матрицей корунда (до $4,21 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

13. Проведены измерения механических характеристик композита Al_2O_3 -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием. Увеличение объема УНТ и плотная беспористая структура дают этим образцам прирост прочностных показателей по сравнению с композитом с малым содержанием УНТ, полученным спеканием в вакууме. Прочность на изгиб для беспористого композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20-50 %об. увеличивается при увеличении содержания УНТ от 520 МПа до 550 МПа и до 630 МПа для содержания УНТ 20, 30 и 50 %об. соответственно. Микротвердость беспористых композитов с содержанием 20-50 %об. находится в интервале 19,4-19,6 ГПа. Трещиностойкость композита увеличивается с увеличением объемного содержания УНТ и достигает значения $7,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

14. Таким образом, разработанная технология получения керамического композита Al_2O_3 -УНТ позволяет без принципиального изменения технологического процесса и существенных дополнительных затрат повысить качество и потребительские свойства корундовой керамики.

ГЛАВА 3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ В ВАКУУМЕ

В главе 2 экспериментальным путем была определена методика получения композитного порошка Al_2O_3 -УНТ, получены оптимальные температурные режимы для спекания в вакууме композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об и для спекания в вакууме неармированного корунда. Длительность и трудоемкость экспериментального подбора температурных режимов спекания композитных прессовок с содержанием УНТ более 3%об. ставит перед нами задачу выбора иного способа определения оптимальных параметров спекания порошковых прессовок композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме. Текущая глава посвящена использованию нейросетевого подхода для построения математической модели, которая предоставит возможность проведения численных экспериментов по спеканию в вакууме для композитных прессовок Al_2O_3 -УНТ с различным содержанием УНТ.

3.1 Методика выбора структуры нейросетевой модели

В литературном обзоре был рассмотрен механизм спекания керамических материалов, описаны процессы перераспределения вещества при нагреве, закономерности формирования внутренней структуры. В главе 2 описан процесс подбора температурных режимов спекания, приводится обоснование влияния параметров режима на конечную микроструктуру композита. Учитывая сложность рассматриваемого процесса ввиду наличия множества механизмов спекания, было принято решение об использовании нейронных сетей в качестве подходящего инструмента моделирования. Нейросетевое моделирование рассматривает взаимосвязи входных и выходных параметров без углубления в описание особенностей внутренних процессов спекания.

Процесс построения математического описания с помощью нейронной сети является многостадийным и зависит от объема и качества исходной информации об объекте моделирования. Анализируя имеющиеся данные о рассматриваемой системе, выделяются входные и выходные параметры, отбирается обучающая выборка. На основе количества входов в нейронную сеть, количества выходных переменных и количества обучающих примеров происходит выбор общей структуры нейронной сети. При этом происходит оценка возможности использования различных вариантов нейросетевых моделей для решения существующей задачи. Основным критерием выбора той или иной нейросетевой модели является количество исходных примеров, необходимое для ее обучения. В результате возможен выбор одной или нескольких нейросетевых структур. Дальнейшее обучение выбранных моделей и оценка их ошибки позволяет осуществить окончательный выбор наиболее подходящей структуры нейросетевого аппарата. Общая схема процесса построения математической модели с использованием нейросетевого подхода представлена на рис. 3.1.

Построение нейросетевой модели для процесса спекания в вакууме было выполнено совместно с Дударовым С.П. и Диевым А.Н. [176].

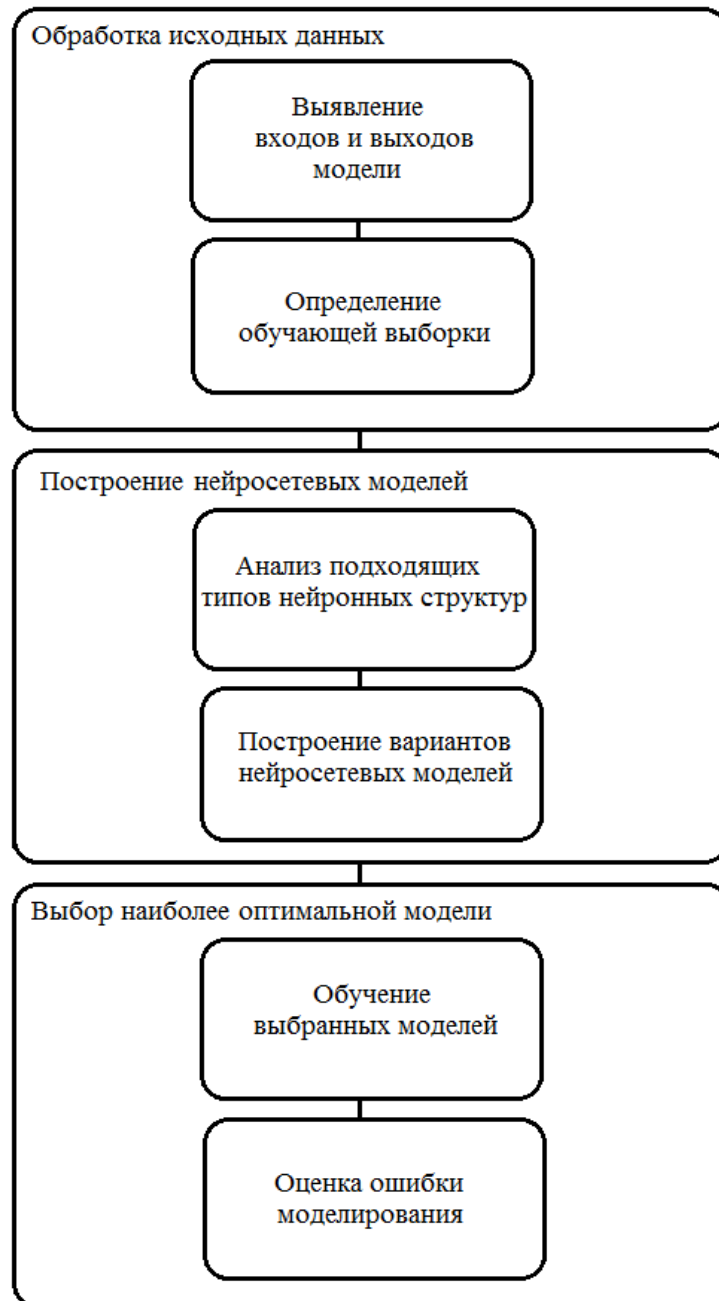


Рисунок 3.1. Методика выбора нейросетевой модели.

Использование наиболее оптимальной из рассматриваемых нейросетевых моделей позволит подавать на вход исходную информацию о процессе спекания в вакууме (описание температурного режима спекания в вакууме, содержание УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ) и получать на выходе результат (свойства композиционного материала Al_2O_3 -УНТ). Варьируя значения входных параметров, можно выявить режим спекания,

результатом использования которого будет получение композита Al_2O_3 -УНТ с нулевой пористостью (менее 0,1 %).

3.2 Выбор нейросетевой модели

Выбор нейросетевой модели осуществлялся согласно методике, представленной на рис. 3.1. На первом этапе производится обработка исходных экспериментальных данных: выявление входных и выходных характеристик процесса спекания в вакууме, составление исходной обучающей выборки, оценка количества отобранных примеров и полноты имеющейся информации. На втором этапе, основываясь на объеме исходной выборки, производится выбор нескольких вариантов нейросетевых структур. После обучения и расчета ошибки каждого рассматриваемого варианта нейронной сети выбирается наиболее подходящая из них.

3.2.1 Анализ исходных экспериментальных данных

Для выбора исходной выборки был проанализирован весь объем экспериментальных данных: описание режимов спекания и свойства полученного композита Al_2O_3 -УНТ. Произведено логическое разделение данных на входные и выходные:

- входные данные – режим спекания, объемное содержание УНТ в порошке композита Al_2O_3 -УНТ;
- выходные данные – свойства композита Al_2O_3 -УНТ.

При рассмотрении описания температурного режима спекания осуществили его перевод в терминологию описания программных установок используемой электропечи (изменение мощности нагрева во времени). Таким образом, получили описание режима спекания через временные промежутки изменения мощности в кВт, максимальной мощности нагрева печи в кВт,

времени температурных выдержек. После произведенных манипуляций получили 6 входных характеристик нейросетевой модели:

- доля углеродных нанотрубок, %;
- интервал увеличения мощности нагрева на 1 кВт, мин;
- максимальная мощность печи, кВт;
- общее время нагрева порошковой прессовки, ч
- количество температурных выдержек, шт;
- общее время промежуточных выдержек, ч.

Анализ перечня свойств композитного материала позволил выбрать 5 основных характеристик композита после спекания:

- линейная усадка, %;
- водопоглощение, %;
- открытая пористость, %;
- плотность, г/см³;
- прочность на изгиб, МПа.

Количество входных и выходных переменных вместе со структурой нейронной сети определяют число рассчитываемых весовых коэффициентов и необходимый объем примеров обучающей выборки. Нетривиальность описания температурного режима (описание пятью параметрами) и множество выходных характеристик позволяют предположить необходимость использования более 100 обучающих примеров при использовании обычного многослойного персептрона.

Определим количество имеющихся примеров исходной выборки по следующему принципу:

- *Исключение повторяющейся информации.* Примеры с одинаковыми входными параметрами и близкими по значению выходными параметрами усреднены и объединены;

- *Исключение противоречивой информации.* Примеры с одинаковыми входными параметрами и сильно различающимися выходными параметрами были исключены как ошибочные;
- *Нормализация выборки.* Для уменьшения ошибок вычислений провели нормализацию значений параметров выборки, то есть привели их значения к диапазону $[0; 1]$.

Табл. 3.1 и табл. 3.2 содержат полный набор исходной выборки и нормализованной исходной выборки соответственно.

Таблица 3.1.

Исходная выборка экспериментальных данных

Доля УНТ, %	Макс мощность нагрева, кВт	Время нагрева, ч	Время промеж. выдержек, ч	Интервал повышения температуры, мин	Количество промежуточных выдержек, шт	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, МПа
0	12	4	2	20	1	--	0,01	0,05	3,98	--
3	12	4	2	20	1	--	0,02	0,06	3,81	--
0	13	5,5	4	30	2	16,8	0,01	0,04	3,98	246,9
3	13	5,5	4	30	2	15,7	0,02	0,1	3,88	283,1
9	13	5,5	4	30	2	14,3	0,03	0,12	3,67	309,3
15	13	5,5	4	30	2	14,1	0,03	0,11	3,57	318,6
24	13	5,5	4	30	2	8,7	8,28	24,67	2,97	115,5
0	11	3,7	6	20	2	16,5	0,01	0,03	3,97	321,1
3	11	3,7	6	20	2	15,6	0,00	0,01	3,84	367,1
9	11	3,7	6	20	2	14,5	0,05	0,17	3,69	315,2
15	11	3,7	6	20	2	13,4	1,73	6,15	3,55	204,0
24	11	3,7	6	20	2	7,21	10,75	29,84	2,77	110,0
0	11	5	5	20	2	--	0,05	0,23	3,87	302,9
3	11	5	5	20	2	--	0,56	1,52	3,54	341,9
9	11	5	5	20	2	--	0,79	2,14	3,33	291,5
0	11	2,5	7	15	2	--	0,00	0,01	3,95	315,5
3	11	2,5	7	15	2	--	0,01	0,05	3,85	470,4
9	11	2,5	7	15	2	--	0,13	0,45	3,78	408,9

Таблица 3.2.

Нормализованная исходная выборка

Доля УНТ, %	Макс мощность нагрева	Время нагрева	Время промеж. выдержек	Интервал повышения температуры	Количество промежуточных выдержек	Линейная усадка	Водопоглощение	Открытая пористость	Плотность	Прочность на изгиб
0	0,9231	0,7273	0,2857	0,6667	0,5	--	0,0009	0,0017	1	--
0,125	0,9231	0,7273	0,2857	0,6667	0,5	--	0,0019	0,0020	0,9573	--
0	1	1	0,5714	1,0000	1	1	0,0009	0,0013	1	0,5249
0,125	1	1	0,5714	1	1	0,9345	0,0019	0,0034	0,9749	0,6018
0,375	1	1	0,5714	1	1	0,8512	0,0028	0,0040	0,9221	0,6575
0,625	1	1	0,5714	1	1	0,8393	0,0028	0,0037	0,8970	0,6773
1	1	1	0,5714	1	1	0,5179	0,7702	0,8267	0,7462	0,2455
0	0,8462	0,6727	0,8571	0,6667	1	0,9821	0,0009	0,0010	0,9975	0,6826
0,125	0,8462	0,6727	0,8571	0,6667	1	0,9286	0,0000	0,0003	0,9648	0,7804
0,375	0,8462	0,6727	0,8571	0,6667	1	0,8631	0,0047	0,0057	0,9271	0,6701
0,625	0,8462	0,6727	0,8571	0,6667	1	0,7976	0,1609	0,2061	0,8920	0,4337
1	0,8462	0,6727	0,8571	0,6667	1	0,4292	1	1	0,6960	0,2338
0	0,8462	0,9091	0,7143	0,6667	1	--	0,0047	0,0077	0,9724	0,6439
0,125	0,8462	0,9091	0,7143	0,6667	1	--	0,0521	0,0509	0,8894	0,7268
0,375	0,8462	0,9091	0,7143	0,6667	1	--	0,0735	0,0717	0,8367	0,6197
0	0,8462	0,4545	1	0,5	1	--	0,0000	0,0003	0,9925	0,6707
0,125	0,8462	0,4545	1	0,5	1	--	0,0009	0,0017	0,9673	1
0,375	0,8462	0,4545	1	0,5	1	--	0,0121	0,0151	0,9497	0,8693

Табл. 3.1-3.4 содержат набор экспериментальных данных, которые были выбраны для использования в качестве обучающей выборки нейросетевой модели спекания композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме. Представленные данные состоят из 18 примеров обучающей выборки.

Малый объем обучающей выборки создает сложность применения ее для обучения обычной нейросетевой модели. Из литературного обзора известно, что моделирующая способность многослойного персептрона напрямую зависит от соотношения объема выборки и количества настраиваемых коэффициентов [167]. Следствием этого является невозможность использования обычных многослойных персептронов для построения моделей с большим количеством входных и выходных переменных при небольшом объеме исходных экспериментальных данных. Литературный обзор дает общее представление о методах преодоления данной проблемы. Однако мы имеем дело не только с малой исходной выборкой, но и с ее неполнотой. В этом случае рассмотренные методы малоэффективны.

В качестве способа решения проблемы малой и неполной обучающей выборки разработаем новый подход, основанный на использовании персептронных комплексов. Однослойные нейронные сети, выступающие в качестве составляющих комплекса, могут позволить значительно сократить необходимое количество обучающих примеров и использовать разделение входных параметров на группы, что позволит использование неполной выборки.

3.2.2 Структура нейросетевого комплекса

Нейросетевой комплекс состоит из нескольких простых однослойных персептронов, которые могут располагаться последовательно или параллельно. При последовательном расположении однослойных персептронов получаем структуру с несколькими уровнями, при

параллельном – структуру с несколькими персептронами на одном уровне. Общий вид структуры нейросетевого комплекса иллюстрирует рис. 3.2.

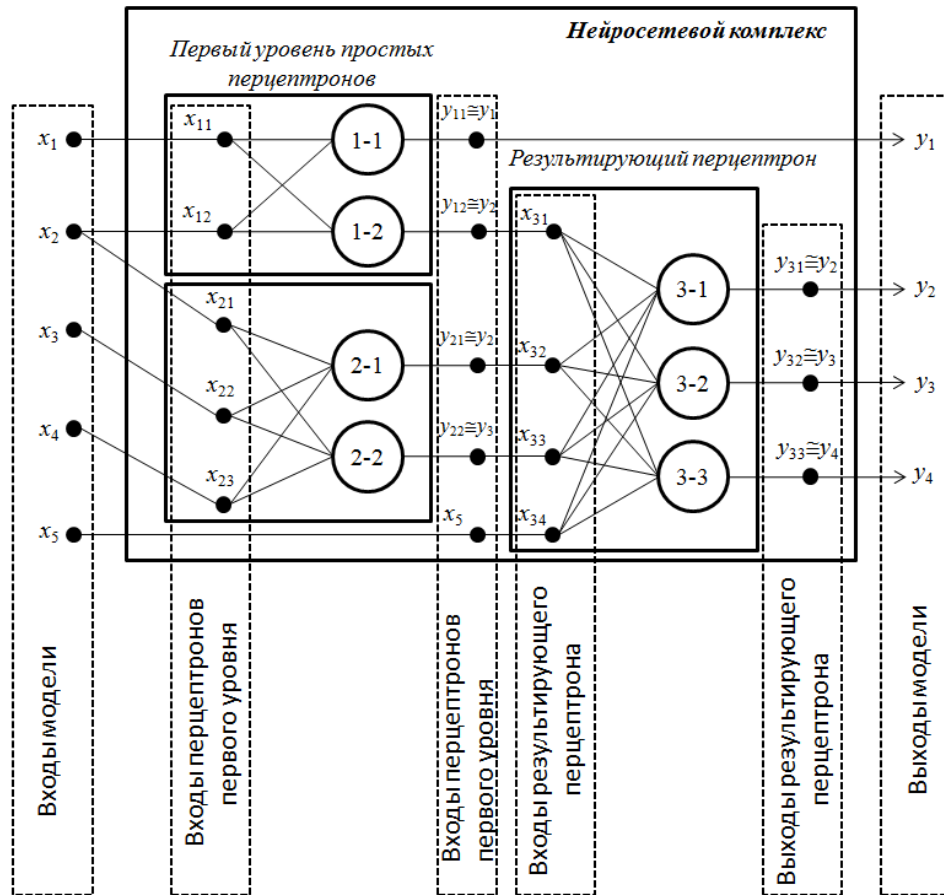


Рисунок 3.2. Общий вид нейросетевого комплекса

Выбранная структура позволяет разбивать входные и выходные переменные на несколько простых персептронов и затем объединять их между собой, образуя многоуровневый нейросетевой комплекс. При таком подходе для обучения отдельно взятого простого нейрона может быть использован не весь набор входных параметров, то есть каждый персептрон комплекса может содержать данные о входах и выходах, которых не будет на другом персептроне. Это позволяет использовать в качестве исходного примера неполную экспериментальную выборку.

Рассмотрим несколько вариантов структур нейросетевых комплексов и проведем анализ эффективности сокращения необходимого количества обучающих примеров по сравнению с обычными многослойными персептронами с одним или двумя скрытыми слоями. В качестве примера

используем нейросетевую модель, включающую 6 входных и 4 выходных переменных. Рекомендуемое количество обучающих примеров рассчитываем исходя из «правила 2-5» (количество обучающих примеров в 2-5 раз больше количества весовых коэффициентов) [167]. Табл. 3.3 демонстрирует полученные результаты анализа.

Таблица 3.3.

Результаты анализа необходимого количества весовых коэффициентов и количества обучающих примеров для нейронных сетей и персептронных комплексов различной структуры.

Описание архитектуры	Количество весовых коэффициентов	Рекомендуемый объем обучающей выборки
Персептрон с одним скрытым слоем (двухслойный), имеющий 6 входных и 4 выходных переменных с 10 нейронами в скрытом слое.	$(6 + 1) * 10 + (10 + 1) * 4 = 114$	$114 * (2 \div 5) = 228 \div 570$
Персептрон с двумя скрытыми слоями (трехслойный), имеющий 6 входных и 4 выходных переменных с 6 нейронами в первом скрытом слое и 4 нейронами во втором скрытом слое.	$(6 + 1) * 6 + (6 + 1) * 4 + (4 + 1) * 4 = 90$	$90 * (2 \div 5) = 180 \div 450$
Нейросетевой комплекс № 1, состоящий из двух однослойных сетей первого уровня, каждая из которых имеет по три входа и два выхода, и результирующей нейронной сети с четырьмя входами и четырьмя выходами.	$(4 + 1) * 4 = 20$	$20 * (2 \div 5) = 40 \div 100$
Нейросетевой комплекс № 2,	$(4 + 1) * 4 = 20$	$20 * (2 \div 5) = 40 \div 100$

<p>состоящий из трех однослойных сетей первого уровня, каждая из которых имеет по два входа.</p> <p>Первые две сети первого уровня имеют по одному выходу, третья сеть – два выхода. Результирующий персептрон имеет четыре входа и четыре выхода.</p>		
<p>Нейросетевой комплекс № 3, состоящий из двух однослойных сетей первого уровня, каждая из которых имеет по два входа и два выхода. Оставшиеся два входа учитываются в результирующей сети, минуя первый уровень.</p> <p>Результирующий персептрон нейронной сети имеет шесть входов и четыре выхода.</p>	$(6 + 1) * 4 = 28$	$28 * (2 \div 5) = 56 \div 140$
<p>Нейросетевой комплекс №4, состоящий из двух однослойных сетей первого уровня, каждая из которых имеет по три входа и два выхода. Один из выходов каждой сети первого уровня, минуя результирующую сеть, становится конечным результирующим выходом (проскок сети второго уровня). Остальные выходы первого слоя являются входами результирующей сети</p>	$(2 + 1) * 2 = 6$	$6 * (2 \div 5) = 12 \div 30$

Рассмотрение различных вариантов персептронных комплексов и сравнение рекомендуемого количества обучающих примеров для многослойного персептрона и для персептронных комплексов показали значительное преимущество последних.

Переход от двухслойного персептрона к трехслойному (табл. 3.3) позволяет сократить рекомендуемое количество обучающей выборки (сокращение на 21 % с 228-570 примеров до 180-450), но при этом оно все равно остается достаточно велико. В тоже время использование персептронных комплексов позволяет более чем в 5 раз снизить эти показатели (нижняя граница рекомендуемого количества примеров снизилась с 228 до 12-40 примеров).

Первый и второй персептронный комплекс (комплекс № 1 и комплекс № 2) снизили необходимое количество примеров обучающей выборки на 82 % и 78 % в сравнении с двухслойным и трехслойным персептроном соответственно. Третий вариант архитектуры персептронного комплекса (комплекс № 3) – на 75 % и 69 %. При использовании персептронного комплекса с двумя проскоками второго уровня (комплекс № 4), можно добиться сокращения количества обучающей выборки на 95 % в сравнении с двухслойным и 93 % в сравнении с трехслойным персептроном.

Приведенные результаты демонстрируют, что при использовании нейросетевого комплекса в сравнении с сетями с одним и двумя скрытыми слоями количество весовых коэффициентов нейросетевой модели и размер обучающей выборки может быть сокращен на 75-95%. Таким образом, персептронные комплексы являются эффективным инструментом моделирования при малом количестве обучающих примеров.

3.2.3 Алгоритм обучения персептронного комплекса

Обучение каждой простой нейронной сети, входящей в персептронный комплекс происходит по отдельности согласно алгоритму обучения простой

однослойной нейронной сети. Обучающая выборка используется для подстройки синаптических (весовых) коэффициентов сети. Процесс обучения проводится от эпохи к эпохе, пока синаптические веса и уровни порога не стабилизируются, а ошибка на всем обучающем множестве не сойдется к некоторому минимальному значению.

Используя алгоритм обучения простой нейронной сети, распространим его на весь персептронный комплекс (рис. 3.3):

1. На основе исходной выборки данных составляются отдельные подвыборки для обучения простых персептронов, составляющих первый уровень нейросетевого комплекса, и проводится процедура их обучения как самостоятельных нейронных сетей. При создании каждого персептрона первого уровня, для него устанавливаются входные параметры, выходные параметры, а также величина скорости обучения, величина параметра сигмоидальной функции. Обучение производится по алгоритму обратного распространения ошибки.
2. Далее происходит процедура поиска пересечений для всех выборок, соответствующих персептронам первого уровня, то есть происходит поиск примеров (отфильтрованные примеры), которые характерны для каждой сети первого уровня.
3. Отфильтрованные примеры снова проходят через сети первого уровня, тем самым формируя значения параметров, которые будут задействованы при обучении сетей последующих уровней.
4. На основе исходной выборки данных и значений переменных, рассчитываемых по обученным персептронам первого уровня, составляются обучающие выборки для обучения персептронов последующих уровней (в конце – результирующего) и проводится процедура их обучения, аналогичная процедуре обучения персептронов первого уровня.

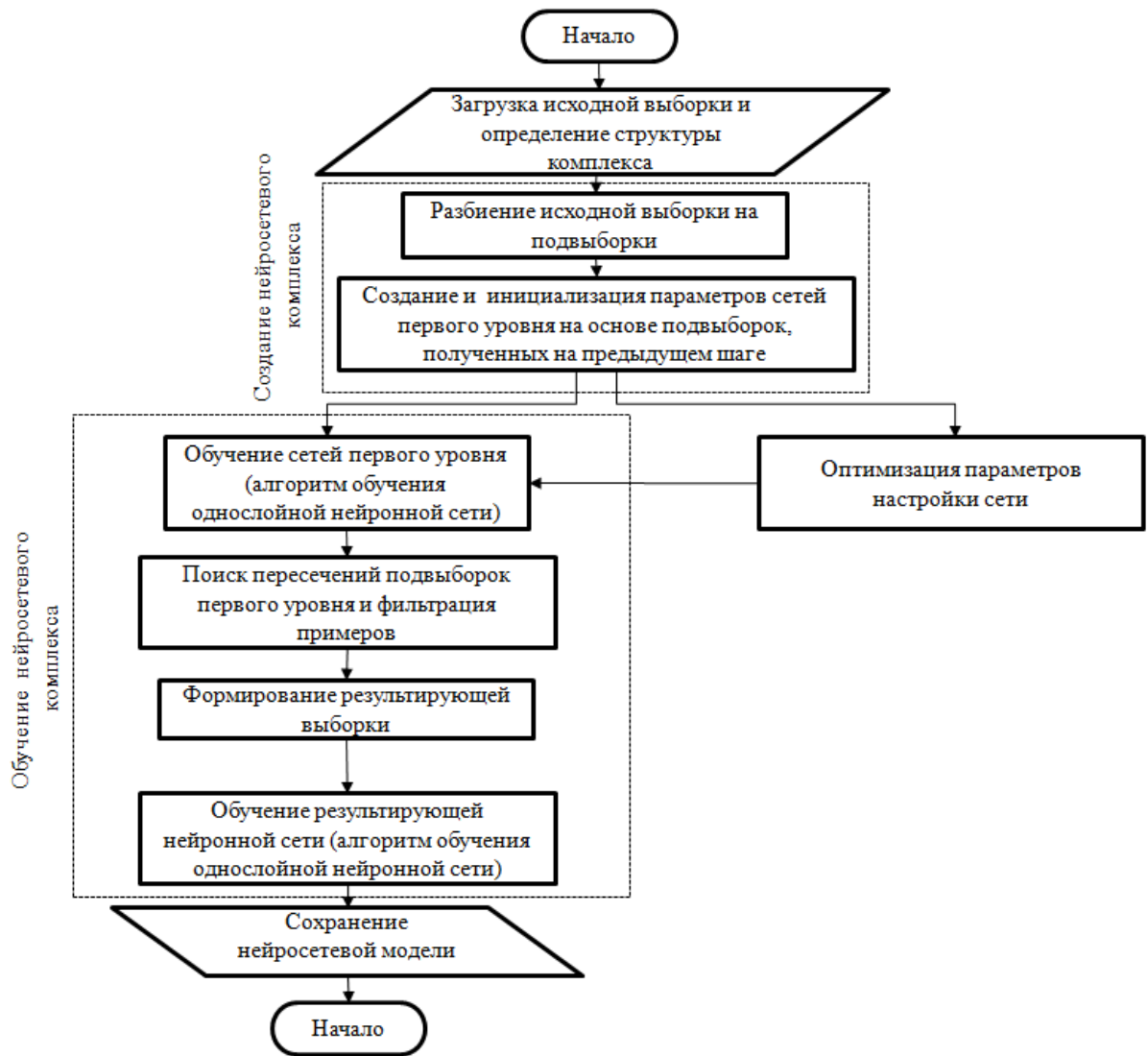


Рисунок 3.3. Блок-схема алгоритма обучения нейросетевого комплекса

3.2.4 Выбор оптимальной модели персептронного комплекса

При рассмотрении задачи построения персептронного комплекса в качестве математического описания процесса спекания в вакууме. были выбраны следующие 4 варианта персептронных комплексов:

- Нейросетевой комплекс № 1, состоящий из двух однослойных сетей первого уровня. Первая сеть первого уровня имеет 3 входа и 3 выхода. Вторая сеть первого уровня имеет 3 входа и 2 выхода. Результирующий персептрон имеет 5 входов и 5 выходов.

- Нейросетевой комплекс № 2, состоящий из трех однослойных сетей первого уровня. Первые две сети первого уровня имеют по 2 входа и по 2 выхода. Третья сеть первого уровня имеет два входа и один выход. Результирующий персептрон имеет 5 входов и 5 выходов.
- Нейросетевой комплекс № 3, состоящий из двух однослойных сетей первого уровня. Первая сеть первого уровня имеет 2 входа и 3 выхода. Вторая сеть первого уровня имеет 2 входа и 2 выхода. Две из шести входных переменных подаются сразу на результирующий персептрон, который имеет 7 входов и 5 выходов.
- Нейросетевой комплекс № 4, состоящий из двух однослойных сетей первого уровня. Первая сеть первого уровня имеет 3 входа и 3 выхода. Вторая сеть первого уровня имеет 3 входа и 2 выхода. Один из выходов сетей первого уровня проскакивает через результирующий персептрон (не подается на вход). Результирующий персептрон имеет 4 входа и 4 выхода.

Согласно схеме, представленной на рис. 3.1, выполним следующие этапы выбора наиболее подходящего персептронного комплекса:

- предварительный выбор нескольких персептронных комплексов различной архитектуры
- оптимизация параметров каждого комплекса в отдельности;
- выбор наиболее подходящего комплекса из оптимизированных вариантов.

На первом этапе происходит анализ количества входных и выходных параметров, составляются варианты простых однослойных нейронных сетей, которые будут составлять нейросетевой персептронный комплекс, производится расчет количества весовых коэффициентов и оценка объема необходимой обучающей выборки. На втором этапе рассматривается каждый

из предварительно выбранных типов персептронного комплекса. При этом варьируется порядок подачи входных переменных на входы сетей первого уровня. Для каждого из возможных вариантов производится обучение комплекса и производится расчет ошибки. Вариант, имеющий наименьшую ошибку, считаем оптимальным для данного типа комплекса.

После того как для каждого из 4х комплексов найдена оптимальная структура, эти комплексы сравниваются между собой по значению ошибки вычислений. Таким образом, после проведения обучения всех вариантов персептронных комплексов и предварительного выбора наилучшего варианта для каждого из выбранных типов в конечном итоге выбирается один тип персептронного комплекса, наиболее подходящий для решения рассматриваемой задачи. Рассмотрим процесс подбора итогового персептронного комплекса при сравнении оптимизированных вариантов комплексов 4х выбранных типов.

Выбор итоговой структуры персептронного комплекса

Для поиска оптимальной структуры нейросетевого комплекса задачи моделирования механических свойств керамического композита, армированного углеродными нанотрубками, была разработана программа, которая позволяет производить построение, обучение и оптимизацию нейросетевых комплексов.

Для каждого типа комплекса проведено варьирование входных параметров, подающихся на нейронные сети первого уровня. Критерием оптимальности выбрана среднеквадратичная ошибка комплекса. Далее представлены результаты проведенной оптимизации, значения среднеквадратичных ошибок и параметры сигмоидальной функции для наилучшего варианта комплекса. Для графического представления рассматриваемых комплексов (рис. 3.4-3.7) принимаются следующие обозначения:

x_1 – доля углеродных нанотрубок, %;

- x_2 – макс мощность нагрева, кВт;
- x_3 – время нагрева, ч;
- x_4 – время промеж выдержек, ч;
- x_5 – интервал повышения температуры, мин;
- x_6 – количество промежуточных выдержек, шт;
- y_1 – водопоглощение, %;
- y_2 – линейная усадка, %;
- y_3 – открытая пористость, %;
- y_4 – плотность, г/см³;
- y_5 – прочность на изгиб, МПа;

Персептронный комплекс № 1

Нейросетевой комплекс первого типа состоит из двух однослойных сетей первого уровня. Одна из сетей первого уровня имеет три входа и три выхода, другая сеть первого уровня имеет три входа и два выхода. Для оптимизации комплекса первого типа варьировались параметры, подающиеся на вход и получающиеся на выходе для сетей первого уровня, то есть для каждого персептрона первого уровня перебирались варианты входных и выходных параметров. Вариант с наименьшей среднеквадратичной ошибкой представлен на рис. 3.4.

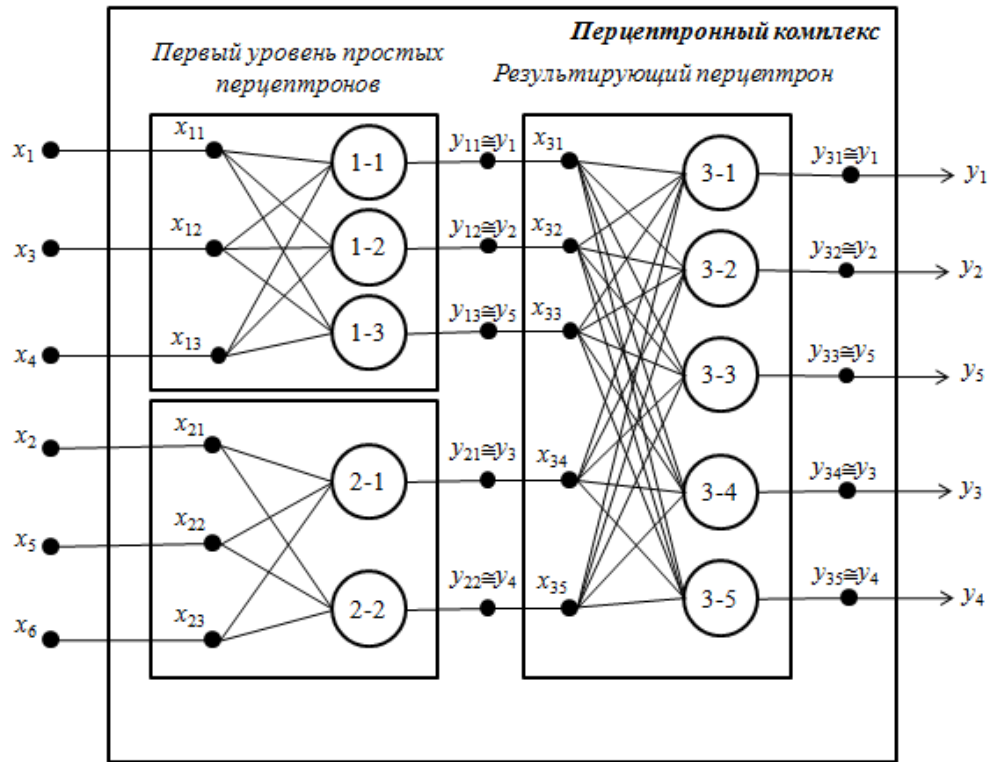


Рисунок 3.4. Оптимальный вариант набора параметров сетей первого уровня для нейросетевого комплекса № 1.

Входами первой сети первого уровня являются доля УНТ, время нагрева и общее время промежуточных выдержек. Выходами – водопоглощение, линейная усадка и прочность на изгиб. Для второй сети первого уровня на вход подается количество промежуточных выдержек, интервал повышения температуры и максимальная мощность нагрева. Выходами являются открытая пористость и плотность. Результирующий перцептрон имеет на входе все входные параметры, а на выходе все выходные. Полученные среднеквадратичные ошибки всех параметров, рассчитанные по формулам (1.3 и 1.4), представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4.

Результаты анализа качества работы персептронного комплекса №1

Значения выходов обучающей выборки					Значения выходов нейросетевого комплекса № 1				
$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$	$y_4, \text{г/см}^3$	$y_5, \text{МПа}$	$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$	$y_4, \text{г/см}^3$	$y_5, \text{МПа}$
--	0,01	0,05	3,98	--	--	0,00991	0,04895	4,0397	--
--	0,02	0,06	3,81	--	--	0,02026	0,05922	3,81	--
16,8	0,01	0,04	3,98	246,9	16,6824	0,01027	0,0408	4,03572	212,8278
15,7	0,02	0,1	3,88	283,1	16,4065	0,01948	0,1042	3,80628	289,6113
14,3	0,03	0,12	3,67	309,3	13,4563	0,03045	0,12012	3,64431	262,905
14,1	0,03	0,11	3,57	318,6	14,7063	0,02922	0,11352	3,56286	334,2114
8,7	8,28	24,67	2,97	115,5	8,9088	8,08956	24,99071	2,99376	105,798
16,5	0,01	0,03	3,97	321,1	16,5	0,00968	0,03	3,89854	299,5863
15,6	0,00	0,01	3,84	367,1	14,7108	0	0,01024	3,79392	348,3779
14,5	0,05	0,17	3,69	315,2	13,978	0,0488	0,17085	3,64203	290,2992
13,4	1,73	6,15	3,55	204,0	12,7702	1,71097	6,1869	3,621	192,984
7,21	10,75	29,84	2,77	110,0	6,91439	10,99725	28,70608	2,82817	99,22
--	0,05	0,23	3,87	302,9	--	0,04955	0,22471	3,79647	280,7883
--	0,56	1,52	3,54	341,9	--	0,55384	1,54888	3,49752	393,8688
--	0,79	2,14	3,33	291,5	--	0,78368	2,1507	3,33666	335,225
--	0,00	0,01	3,95	315,5	--	0	0,01041	3,9421	306,9815
--	0,01	0,05	3,85	470,4	--	0,01032	0,0486	3,78455	502,8576
--	0,13	0,45	3,78	408,9	--	0,12818	0,46755	3,7044	427,3005
Ошибка по размерным значениям переменных					0,5642	0,0737	0,2780	0,052	27,3071
Ошибка по нормализованным значениям переменных					0,0342	0,0069	0,0093	0,0131	0,0581
Общая ошибка сети (по нормализованным значениям)					0,0297				

Персептронный комплекс № 2

Нейросетевой комплекс второго типа состоит из трех нейронных сетей первого уровня. Все три сети имеют по два входа. Первые две сети первого уровня имеют по два выхода, третья сеть имеет один выход. Для оптимизации комплекса второго типа варьировались входные и выходные параметры для трех сетей первого уровня комплекса. Вариант с наименьшей среднеквадратичной ошибкой представлен на рис. 3.5.

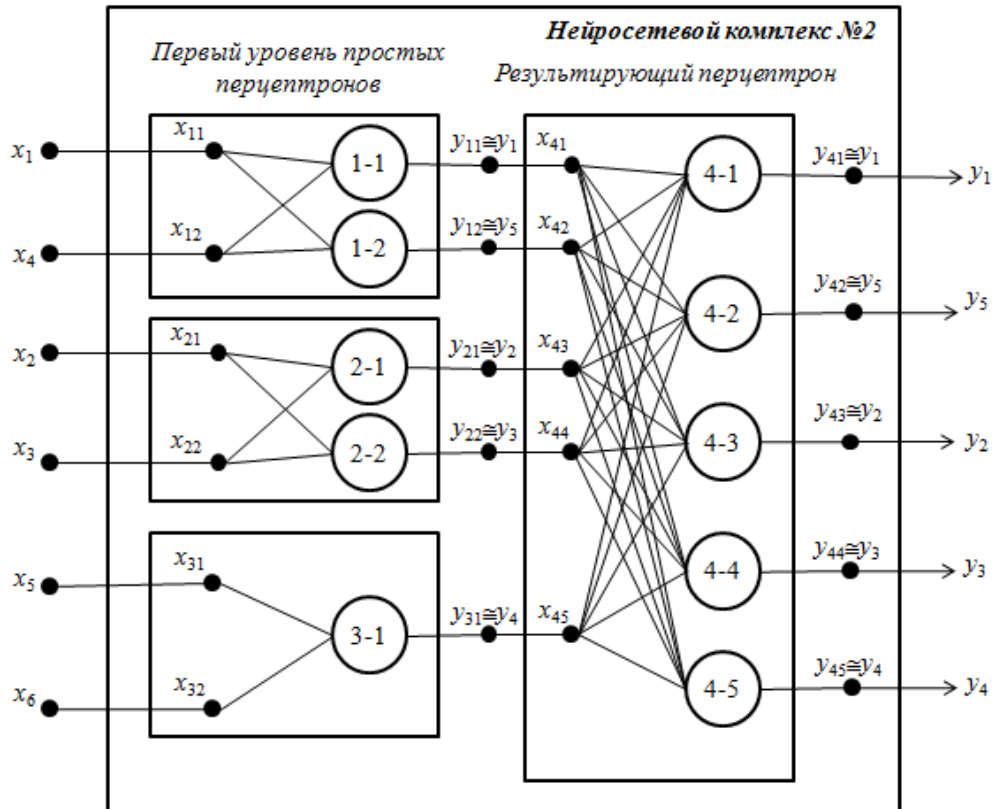


Рисунок 3.5. Оптимальный вариант набора параметров сетей первого уровня для нейросетевого комплекса № 2.

Входами первой сети первого уровня являются доля УНТ, общее время промежуточных выдержек. Выходами – водопоглощение и прочность на изгиб. Для второй сети первого уровня на вход подается максимальная мощность нагрева, общее время нагрева. Выходами являются линейная усадка и открытая пористость. На вход третьей сети первого уровня подается интервал повышения температуры и количество промежуточных выдержек, на выход – плотность. Результирующий персептрон имеет на входе все

входные параметры, а на выходе все выходные. Полученные среднеквадратичные ошибки всех параметров, рассчитанные по формулам (1.3 и 1.4), представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5.

Результаты анализа качества работы персептронного комплекса № 2

Значения выходов обучающей выборки					Значения выходов нейросетевого комплекса № 2				
$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$	$y_4, \text{г/см}^3$	$y_5, \text{МПа}$	$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$	$y_4, \text{г/см}^3$	$y_5, \text{МПа}$
--	0,01	0,05	3,98	--	--	0,01008	0,0499	4,02378	--
--	0,02	0,06	3,81	--	--	0,02082	0,05658	3,89001	--
16,8	0,01	0,04	3,98	246,9	17,5896	0,01011	0,04232	3,91632	209,1243
15,7	0,02	0,1	3,88	283,1	15,7157	0,02094	0,1028	3,94596	268,3788
14,3	0,03	0,12	3,67	309,3	14,3715	0,03129	0,12288	3,72872	367,7577
14,1	0,03	0,11	3,57	318,6	14,1282	0,03111	0,11088	3,57714	266,6682
8,7	8,28	24,67	2,97	115,5	8,6913	8,17236	24,22594	2,90763	129,36
16,5	0,01	0,03	3,97	321,1	15,84	0,01049	0,03012	3,99779	352,8889
15,6	0,00	0,01	3,84	367,1	15,8964	0	0,01068	3,84768	397,9364
14,5	0,05	0,17	3,69	315,2	14,4565	0,05255	0,18003	3,6162	279,5824
13,4	1,73	6,15	3,55	204,0	13,9494	1,7127	6,47595	3,56065	185,436
7,21	10,75	29,84	2,77	110,0	7,22442	11,1155	28,348	2,82263	125,95
--	0,05	0,23	3,87	302,9	--	0,0515	0,22655	3,78873	311,6841
--	0,56	1,52	3,54	341,9	--	0,58688	1,55952	3,53292	347,3704
--	0,79	2,14	3,33	291,5	--	0,78763	2,29836	3,35997	234,6575
--	0,00	0,01	3,95	315,5	--	0	0,00986	3,97765	285,212
--	0,01	0,05	3,85	470,4	--	0,01032	0,051	3,927	476,5152
--	0,13	0,45	3,78	408,9	--	0,13559	0,41895	3,82536	374,1435
Ошибка по размерным значениям переменных					0,3817	0,0901	0,3769	0,0525	32,8634
Ошибка по нормализованным значениям переменных					0,0231	0,0084	0,0126	0,0132	0,0699
Общая ошибка сети (по нормализованным значениям)					0,0336				

Персептронный комплекс № 3

Нейросетевой комплекс третьего типа состоит из двух нейронных сетей первого уровня и результирующей сети. Один или несколько параметров могут проскочить мимо первого уровня. Первая сеть первого уровня имеет два или три входа и три выхода. Вторая сеть первого уровня имеет два входа и два выхода. Количество входов с проскоком первого уровня варьируется от одного до двух. Для оптимизации комплекса третьего типа варьировались входные и выходные параметры для двух сетей первого уровня, а также изменялось количество элементов с проскоком первого уровня с соответствующей зависимостью этого количества входных параметров первой сети первого уровня. Вариант с наименьшей среднеквадратичной ошибкой представлен на рис. 3.6.

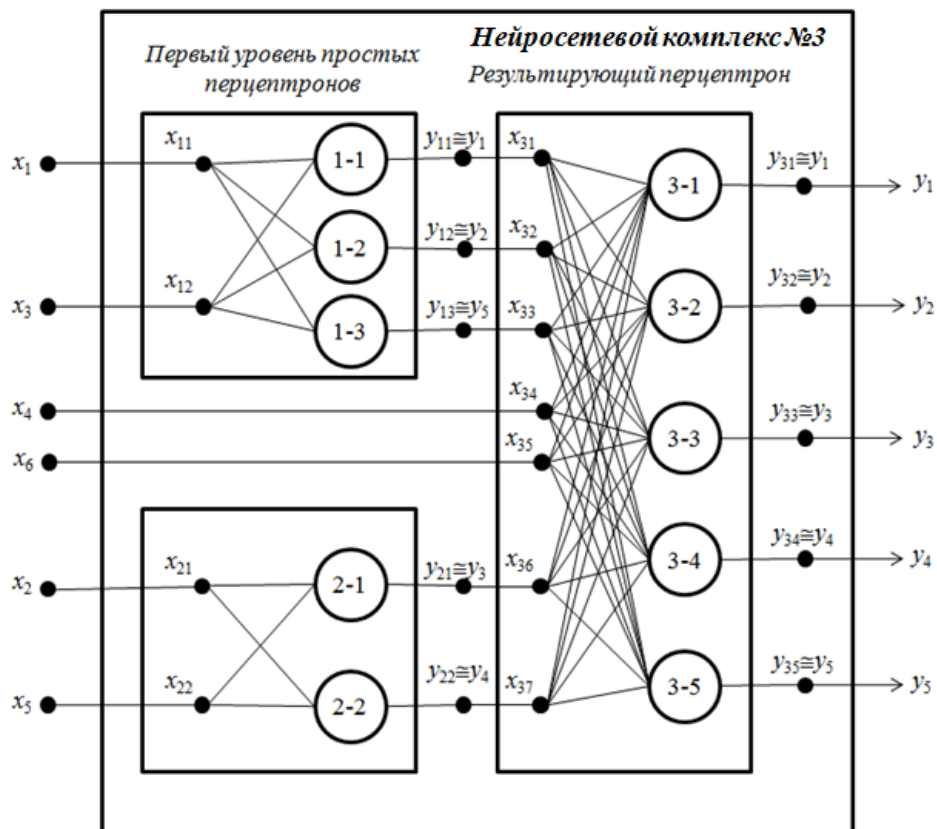


Рисунок 3.6. Оптимальный вариант набора параметров сетей первого уровня для нейросетевого комплекса № 3 (комплекс с проскоком входов на результирующую сеть).

Входами первой сети первого уровня являются доля УНТ, общее время нагрева. Выходами – водопоглощение, усадка и прочность на изгиб. Для второй сети первого уровня на вход подается максимальная мощность нагрева, интервал повышения температуры. Выходами являются открытая пористость и плотность. Время промежуточной выдержки и количество промежуточных выдержек используются с проскоком первого уровня комплекса. Результирующий персептрон имеет на входе все входные параметры, а на выходе все выходные. Полученные среднеквадратичные ошибки всех параметров, рассчитанные по формулам (1.3 и 1.4), представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6.

Результаты анализа качества работы персептронного комплекса №3

Значения выходов обучающей выборки					Значения выходов нейросетевого комплекса № 3				
$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$	$y_4, \text{г/см}^3$	$y_5, \text{МПа}$	$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$	$y_4, \text{г/см}^3$	$y_5, \text{МПа}$
--	0,01	0,05	3,98	--	--	0,01029	0,0494	3,95612	--
--	0,02	0,06	3,81	--	--	0,01956	0,05964	3,86715	--
16,8	0,01	0,04	3,98	246,9	16,5312	0,01013	0,04108	3,93622	229,617
15,7	0,02	0,1	3,88	283,1	15,6686	0,01992	0,0998	3,86448	253,0914
14,3	0,03	0,12	3,67	309,3	13,6136	0,0306	0,12252	3,60394	299,0931
14,1	0,03	0,11	3,57	318,6	13,4091	0,02982	0,11022	3,51288	345,3624
8,7	8,28	24,67	2,97	115,5	9,0741	8,09784	24,07792	2,93436	121,3905
16,5	0,01	0,03	3,97	321,1	15,741	0,01026	0,02904	4,00573	268,4396
15,6	0,00	0,01	3,84	367,1	15,6624	0	0,00999	3,8976	339,9346
14,5	0,05	0,17	3,69	315,2	14,326	0,0507	0,17527	3,73797	345,7744
13,4	1,73	6,15	3,55	204,0	13,5608	1,72135	6,3222	3,51805	207,876
7,21	10,75	29,84	2,77	110,0	7,12348	10,80375	29,6908	2,77554	97,68
--	0,05	0,23	3,87	302,9	--	0,0501	0,2346	3,90483	259,2824
--	0,56	1,52	3,54	341,9	--	0,5572	1,56408	3,61434	354,5503
--	0,79	2,14	3,33	291,5	--	0,79316	2,13358	3,29337	326,1885
--	0,00	0,01	3,95	315,5	--	0	0,01016	3,86705	352,098
--	0,01	0,05	3,85	470,4	--	0,00995	0,05115	3,81535	462,4032
--	0,13	0,45	3,78	408,9	--	0,13273	0,4572	3,82914	390,4995
Ошибка по размерным значениям переменных					0,4249	0,0448	0,1499	0,0480	27,0124
Ошибка по нормализованным значениям переменных					0,0258	0,0042	0,0050	0,0121	0,0574
Общая ошибка сети (по нормализованным значениям)					0,028				

Персептронный комплекс № 4

Нейросетевой комплекс четвертого типа состоит из двух нейронных сетей первого уровня и результирующей сети. Один или несколько параметров могут проскочить результирующую сеть. Первая сеть первого уровня имеет два или три входа и три выхода. Вторая сеть первого уровня имеет два входа и два выхода. Количество входов с проскоком первого уровня варьируется от одного до двух. Для оптимизации комплекса четвертого типа варьировались входные и выходные параметры для двух сетей первого уровня, а также изменялось количество элементов с проскоком первого уровня с соответствующей зависимостью этого количества входных параметров первой сети первого уровня. Вариант с наименьшей среднеквадратичной ошибкой представлен на рис. 3.7.

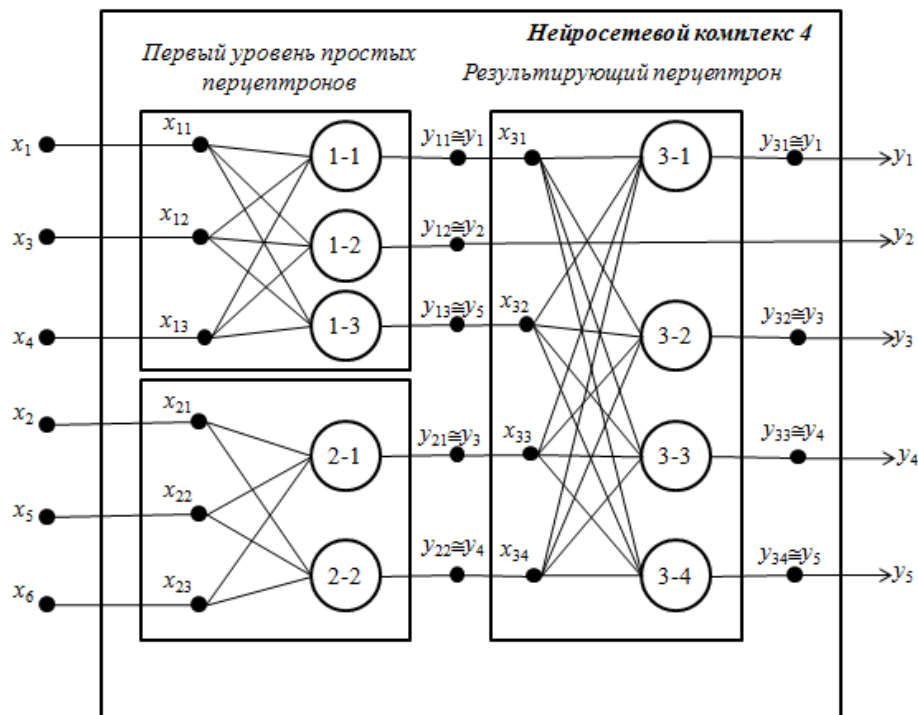


Рисунок 3.7. Оптимальный вариант набора параметров сетей первого уровня для нейросетевого комплекса № 1. Нейросетевой комплекс четвертого типа с проскоком входов результирующего персептрона

Входами первой сети первого уровня являются доля УНТ, общее время нагрева, общее время промежуточных выдержек. Выходами –

водопоглощение, линейная усадка и прочность на изгиб. Для второй сети первого уровня на вход подается максимальная мощность нагрева, интервал повышения температуры, количество промежуточных выдержек. Выходами являются открытая пористость и плотность. Параметр «линейная усадка» не подается на вход результирующей сети, его значение считает рассчитанным уже на первом уровне. Полученные среднеквадратичные ошибки всех параметров, рассчитанные по формулам (1.3 и 1.4), представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7.

Результаты анализа качества работы перцептронного комплекса №4

Значения выходов обучающей выборки					Значения выходов нейросетевого комплекса № 4				
у ₁ , %	у ₂ , %	у ₃ , %	у ₄ , г/см ³	у ₅ , МПа	у ₁ , %	у ₂ , %	у ₃ , %	у ₄ , г/см ³	у ₅ , МПа
--	0,01	0,05	3,98	--	--	0,01112	0,0479	3,87652	--
--	0,02	0,06	3,81	--	--	0,01652	0,07566	3,89382	--
16,8	0,01	0,04	3,98	246,9	15,7416	0,00902	0,03048	3,83672	266,652
15,7	0,02	0,1	3,88	283,1	16,2966	0,01762	0,0864	4,00804	234,6899
14,3	0,03	0,12	3,67	309,3	13,2418	0,02802	0,11688	3,77643	295,6908
14,1	0,03	0,11	3,57	318,6	13,7052	0,0243	0,14751	3,48789	312,5466
8,7	8,28	24,67	2,97	115,5	9,1263	9,25704	21,11752	3,00861	94,479
16,5	0,01	0,03	3,97	321,1	15,7575	0,00921	0,0237	4,05337	362,2008
15,6	0,00	0,01	3,84	367,1	16,0056	0	0,01352	3,8784	369,3026
14,5	0,05	0,17	3,69	315,2	15,196	0,05355	0,1802	3,5793	285,8864
13,4	1,73	6,15	3,55	204,0	12,4352	2,03102	4,28655	3,55355	179,928
7,21	10,75	29,84	2,77	110,0	7,63539	12,78175	21,96224	2,6869	113,96
--	0,05	0,23	3,87	302,9	--	0,05575	0,29072	3,94353	310,1696
--	0,56	1,52	3,54	341,9	--	0,53536	1,58688	3,54354	397,2878
--	0,79	2,14	3,33	291,5	--	0,88401	2,07152	3,34332	292,9575
--	0,00	0,01	3,95	315,5	--	0	0,01306	3,9421	287,4205
--	0,01	0,05	3,85	470,4	--	0,01171	0,05045	3,7807	539,5488
--	0,13	0,45	3,78	408,9	--	0,14677	0,4068	3,82914	448,5633
Ошибка по размерным значениям переменных					0,7243	0,5366	2,0839	0,0798	32,4152
Ошибка по нормализованным значениям переменных					0,0439	0,0499	0,0698	0,0201	0,0689
Общая ошибка сети (по нормализованным значениям)					0,0541				

Выбор наиболее оптимального перцептронного комплекса

В табл. 3.8 приведено сравнение полученных значений среднеквадратических ошибок по каждому из оптимизированных вариантов перцептронных комплексов.

Таблица 3.8.

Сравнение общих среднеквадратичных ошибок оптимизированных перцептронных комплексов.

Номер комплекса	Водопоглощение	Линейная усадка	Открытая пористость	Плотность	Прочность на изгиб	Общая ошибка
1	0,0342	0,0069	0,0093	0,0131	0,0581	0,0297
2	0,0231	0,0084	0,0126	0,0132	0,0699	0,0336
3	0,0258	0,0042	0,0050	0,0121	0,0574	0,028
4	0,7243	0,5366	2,0839	0,0798	32,4152	0,0541

Анализируя данные табл. 3.8 можно сделать заключение, что перцептронный комплекс № 3 является наилучшей нейросетевой моделью из рассматриваемых структур. Данный комплекс позволяет моделировать процесс спекания композитных порошковых прессовок Al_2O_3 -УНТ со среднеквадратичной суммарной ошибкой 0,028. Перцептронный комплекс № 3 используем в дальнейшем для установления зависимостей выходных величин от входных параметров.

3.3 Оптимизация температурного режима спекания керамического композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме

С помощью перцептронного комплекса № 3 проведем анализ зависимостей выходных переменных от входных значений. Для этого определим интервалы изменения значений 6-ти входных переменных

(табл. 3.9) и, фиксируя 5-ть из них, проследим влияние 6-го на свойства композита Al_2O_3 -УНТ.

Таблица 3.9.

Значения входных параметров нейросетевой модели спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.

Параметр	Значения
Содержание УНТ, %об.	0, 3, 9, 15, 24 диапазон 0 - 24
Максимальная мощность нагрева, кВт	11, 12, 13 диапазон 11 - 13
Общая длительность нагрева, ч	2.5, 3.7, 4, 5, 5.5 диапазон 2,5 - 5,5
Общая длительность промежуточных выдержек, ч	2, 4, 5, 6, 7 диапазон 2 - 7
Интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт, мин	15, 20, 30 диапазон 15 - 30
Количество промежуточных выдержек, шт	1, 2 диапазон 1 - 2

Влияние общего времени нагрева на свойства композита Al_2O_3 -УНТ

Зафиксируем значения входных переменных согласно табл. 3.10 и проследим влияние величины общего времени нагрева порошковой прессовки Al_2O_3 -УНТ на водопоглощение, пористость и плотность композита Al_2O_3 -УНТ. Результаты представлены на рис. 3.8-3.10.

Значения входных параметров нейросетевой модели спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.

Параметр	Значение
Содержание УНТ, %об.	9
Максимальная мощность нагрева, кВт	11
Общая длительность нагрева, ч	варьируется
Общая длительность промежуточных выдержек, ч	5
Интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт, мин	20
Количество промежуточных выдержек, шт	2

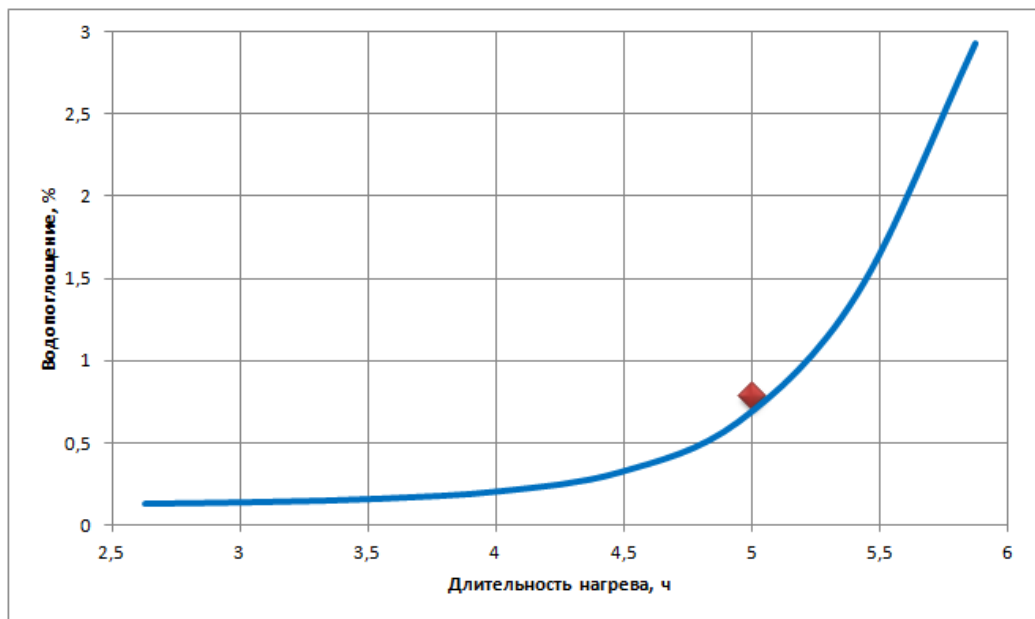


Рисунок 3.8. Зависимость водопоглощения композита Al_2O_3 -УНТ от длительности нагрева порошковой прессовки при фиксированных значениях входных переменных: содержание УНТ – 9 %об., максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность промежуточных выдержек – 5 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

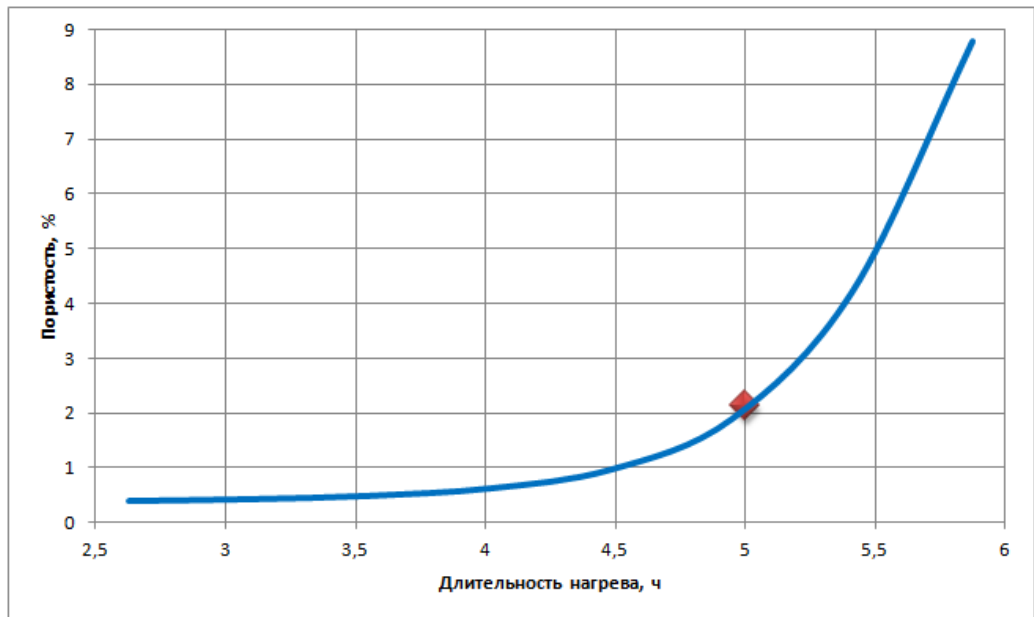


Рисунок 3.9. Зависимость пористости композита Al₂O₃-УНТ от длительности нагрева порошковой прессовки при фиксированных значениях входных переменных: содержание УНТ – 9 %об., максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность промежуточных выдержек – 5 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

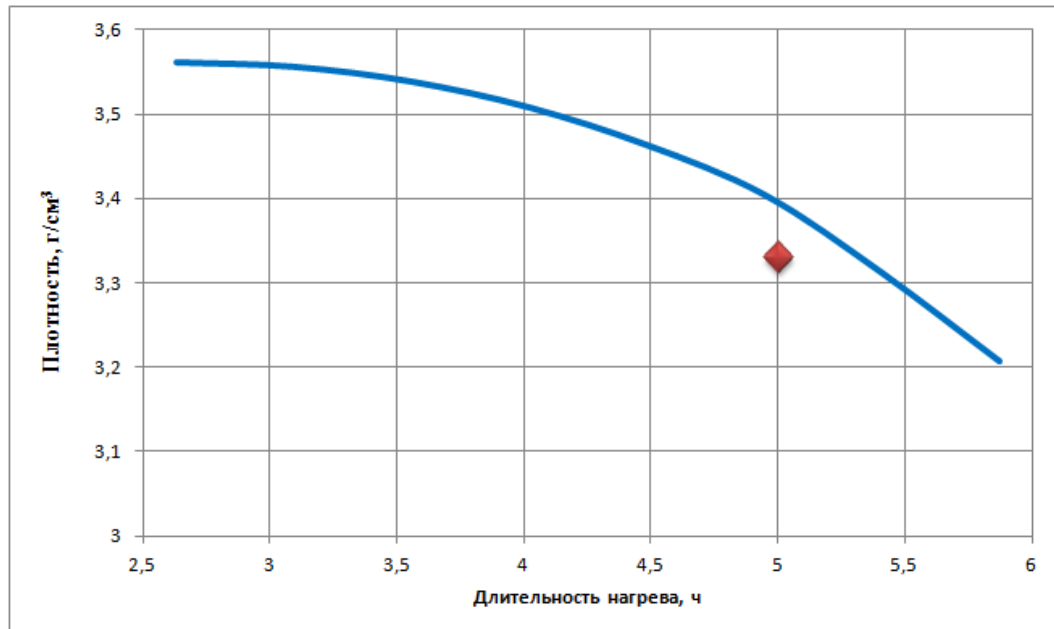


Рисунок 3.10. Зависимость плотности композита Al₂O₃-УНТ от длительности нагрева порошковой прессовки при фиксированных значениях входных переменных: содержание УНТ – 9 %об., максимальная мощность

нагрева – 11 кВт, общая длительность промежуточных выдержек – 5 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

Рис. 3.8-3.10 демонстрируют негативное влияние увеличения длительности нагрева композитного порошка до максимальной температуры. Для получения пористости композита, близкой к нулевому значению, необходимо уменьшить временную протяженность нагрева до максимальной температуры. При этом соизмеримо увеличится скорость нагрева композитной прессовки, которая обратно пропорциональна времени нагрева.

Сокращение продолжительности нагрева композитного порошка Al_2O_3 -УНТ так же способствует уменьшению водопоглощения и увеличению плотности композита.

Влияние общей длительности промежуточных выдержек на свойства композита Al_2O_3 -УНТ

Зафиксируем значения входных переменных согласно табл. 3.11 и проследим влияние общей длительности промежуточных выдержек на водопоглощение, пористость и плотность композита Al_2O_3 -УНТ. Результаты представлены на рис. 3.11-3.13.

Таблица 3.11.

Значения входных параметров нейросетевой модели спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.

Параметр	Значение
Содержание УНТ, %об.	3
Максимальная мощность нагрева, кВт	11
Общая длительность нагрева, ч	5
Общая длительность промежуточных выдержек, ч	варьируется
Интервал повышения мощности нагрева на	20

1 кВт, мин	
Количество промежуточных выдержек, шт	2

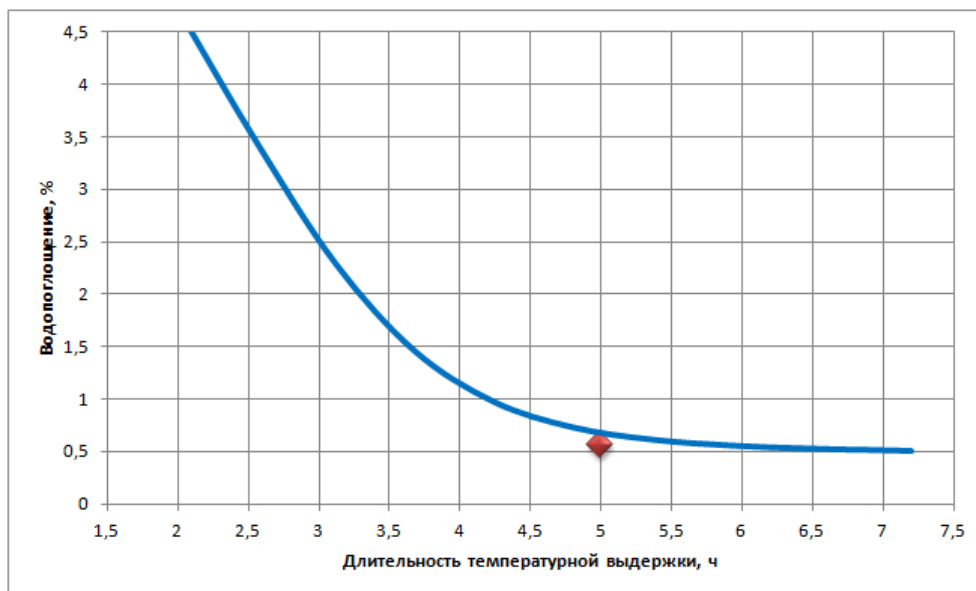


Рисунок 3.11. Зависимость водопоглощения композита Al_2O_3 -УНТ от длительности нагрева порошковой прессовки при фиксированных значениях входных переменных: содержание УНТ – 15 %об., максимальная мощность нагрева – 13 кВт, общая длительность нагрева – 5,5 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 30 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

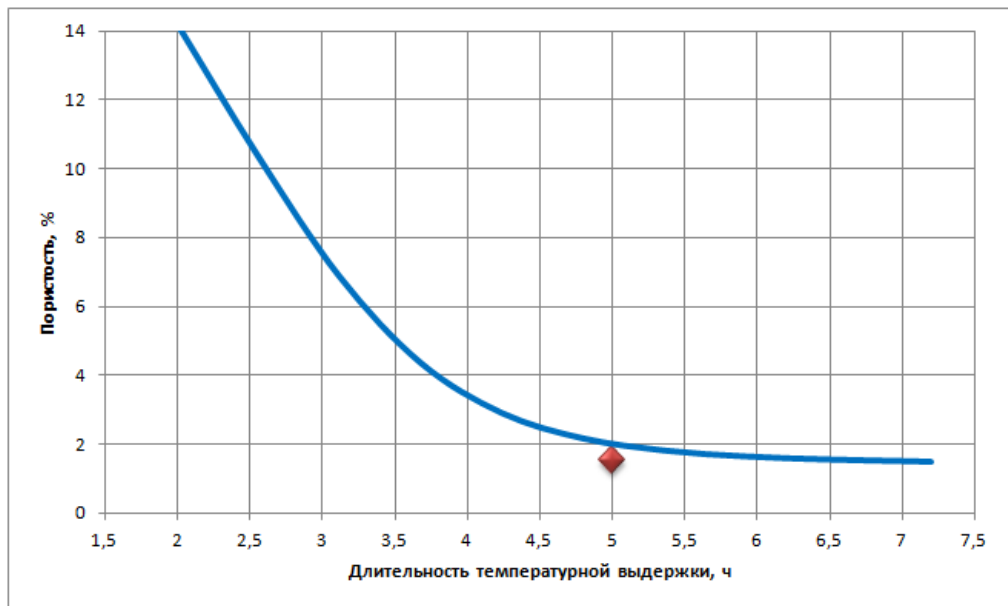


Рисунок 3.12. Зависимость пористости композита Al_2O_3 -УНТ от длительности нагрева порошковой прессовки при фиксированных значениях входных переменных: содержание УНТ – 15 %об., максимальная мощность нагрева – 13 кВт, общая длительность нагрева – 5,5 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 30 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

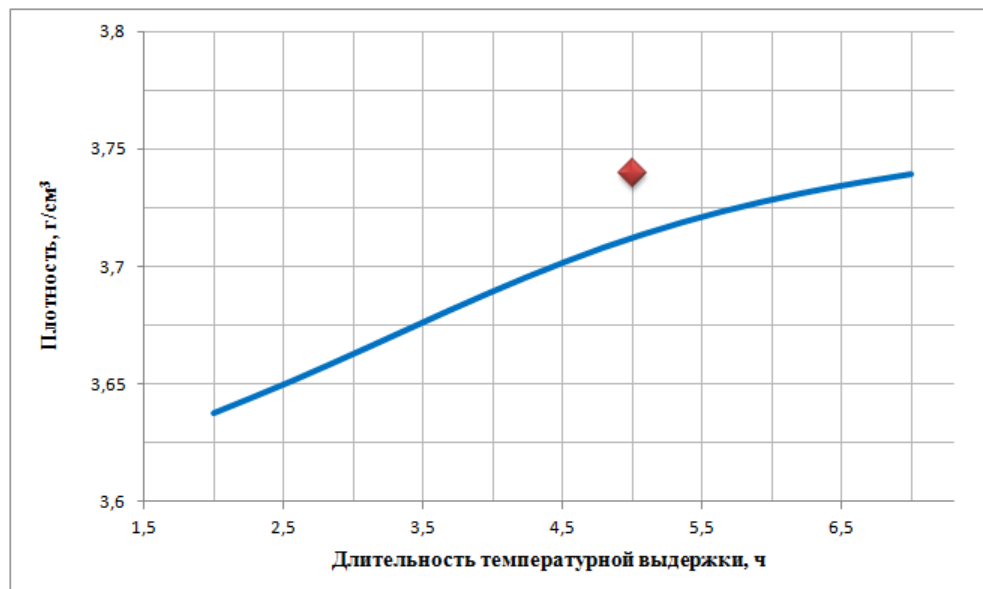


Рисунок 3.13. Зависимость плотности композита Al_2O_3 -УНТ от длительности нагрева порошковой прессовки при фиксированных значениях входных переменных: содержание УНТ – 15 %об., максимальная мощность нагрева – 13 кВт, общая длительность нагрева – 5,5 ч, интервал повышения

мощности нагрева на 1 кВт – 30 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

Температурная выдержка способствует уменьшению пористости композитного материала Al_2O_3 -УНТ (рис. 3.11-3.13). Чем больше длительность температурной выдержки, тем менее пористый композит получится на выходе стадии спекания. Аналогичное влияние длительности температурной выдержки наблюдается для водопоглощения: чем дольше выдержка, тем меньше величина водопоглощения.

Соответственно, уменьшению водопоглощения и пористости, при увеличении продолжительности температурной выдержки увеличивается конечная плотность композитного материала Al_2O_3 -УНТ.

Влияние объемной доли УНТ на свойства композита Al_2O_3 -УНТ

Зафиксируем значения входных переменных согласно табл. 3.12 и проследим влияние содержания УНТ на водопоглощение, пористость, плотность и прочность на изгиб композита Al_2O_3 -УНТ. Результаты представлены на рис. 3.14-3.17.

Таблица 3.12.

Значения входных параметров нейросетевой модели спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ.

Параметр	Значение
Содержание УНТ, %об.	варьируется
Максимальная мощность нагрева, кВт	11
Общая длительность нагрева, ч	3,7
Общая длительность промежуточных выдержек, ч	6
Интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт, мин	20
Количество промежуточных выдержек, шт	2

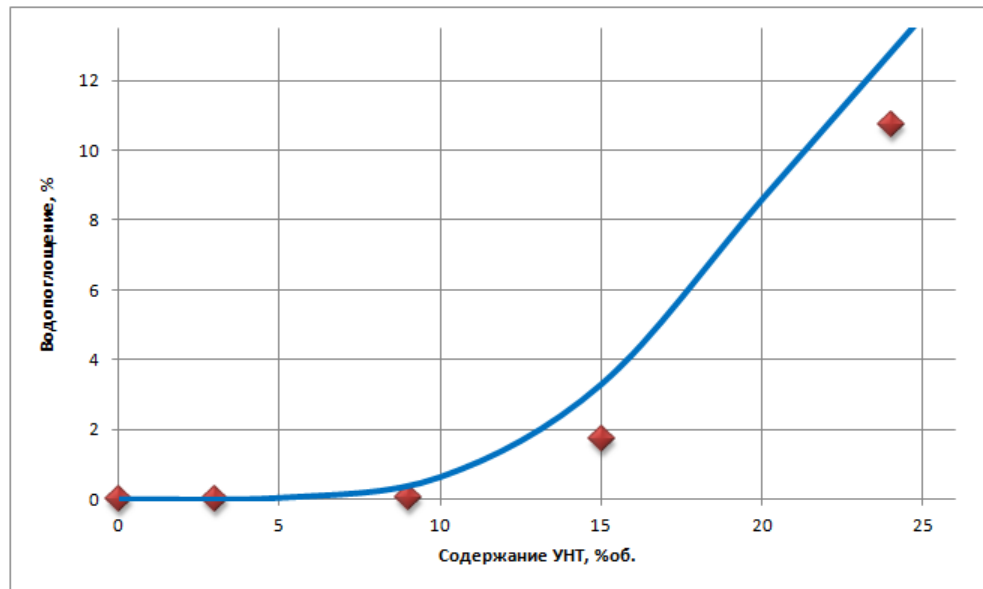


Рисунок 3.14. Зависимость водопоглощения композита Al_2O_3 -УНТ от доли УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ при фиксированных значениях входных переменных: максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность нагрева – 3,7 ч, общая длительность промежуточных выдержек – 6 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

Из графика, представленного на рис. 3.14, можно заключить, что при заданных параметрах режима спекания (табл. 3.12) увеличение объемного содержания УНТ приводит к более высоким показателям водопоглощения. При содержании УНТ более 10 %об. величина водопоглощения резко возрастает до 12-13 % при содержании УНТ 24-25 %об.

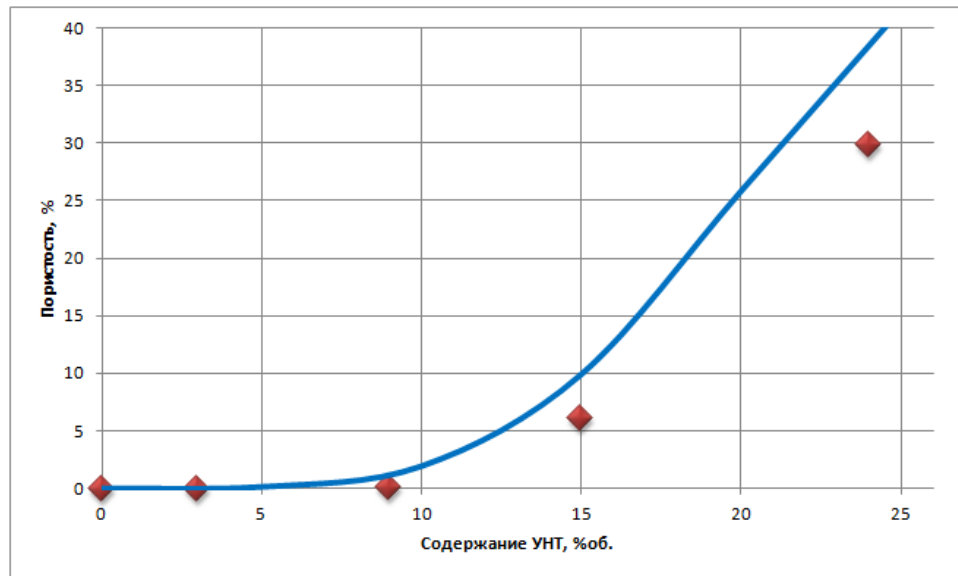


Рисунок 3.15. Зависимость пористости композита Al_2O_3 -УНТ от доли УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ при фиксированных значениях входных переменных: максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность нагрева – 3,7 ч, общая длительность промежуточных выдержек – 6 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

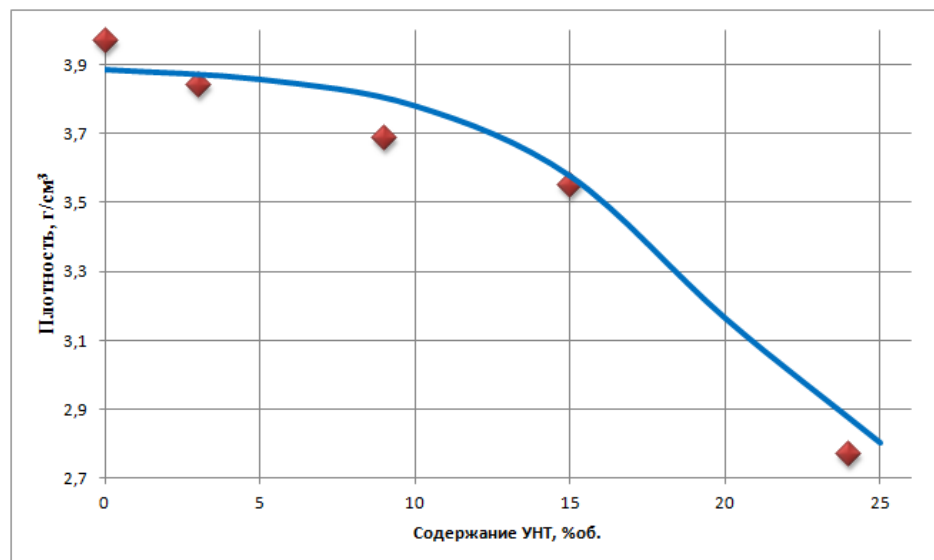


Рисунок 3.16. Зависимость плотности композита Al_2O_3 -УНТ от доли УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ при фиксированных значениях входных переменных: максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность нагрева – 3,7 ч, общая длительность промежуточных выдержек

– 6 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

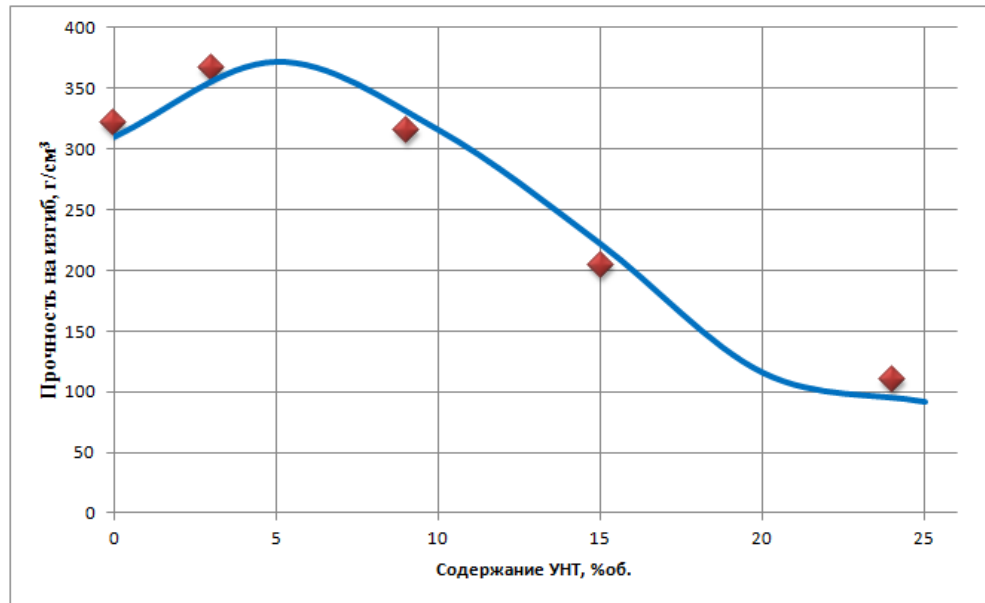


Рисунок 3.17. Зависимость величины прочности на изгиб композита Al_2O_3 -УНТ от доли УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ при фиксированных значениях входных переменных: максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность нагрева – 3,7 ч, общая длительность промежуточных выдержек – 6 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 20 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

Увеличение количества УНТ в объеме керамической корундовой матрицы приводит к получению более пористых и менее прочных композитов Al_2O_3 -УНТ. Рассматриваемый режим спекания в вакууме (табл. 3.12) позволяет получить малопористый композитный материал Al_2O_3 -УНТ для содержания УНТ 1-5 %об. и беспористый неармированный оксид алюминия. Для достижения нулевой пористости композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ более 5 %об. требуется корректировка температурного режима: увеличение длительности выдержки и уменьшение длительности нагрева до максимальной температуры.

Прочность на изгиб увеличивается с увеличением содержания УНТ с 0 до 5 %об. При дальнейшем увеличении доли армирующего компонента прочность на изгиб снижается. Данный факт объясняется особенностью экспериментальных данных, согласно которым высокие показания прочности на изгиб были получены только для образцов, спекавшихся при оптимальных температурных режимах (режим № 3 для образцов без УНТ, режим № 5 для образцов с 3 %об. УНТ). Прогнозирующая способность нейронной сети соответствует данным обучающей выборки.

Оптимальное количество УНТ для процесса спекания композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме

Смоделируем экспериментально определенный оптимальный режим спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об. (режим № 5, описание режима представлено в главе 2 раздел 2.3.2.1) (табл. 3.13) и построим график зависимости величины прочности на изгиб от количества УНТ в порошке композита (рис. 3.18).

Таблица 3.13.

Значения входных параметров нейросетевой модели спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ при режиме спекания № 5 (экспериментально определенный оптимальный режим спекания композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3 %об., глава 2 раздел 2.3.2.1).

Параметр	Значение
Содержание УНТ, %об.	варьируется
Максимальная мощность нагрева, кВт	11
Общая длительность нагрева, ч	2,5
Общая длительность промежуточных выдержек, ч	7
Интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт, мин	15
Количество промежуточных выдержек, шт	2

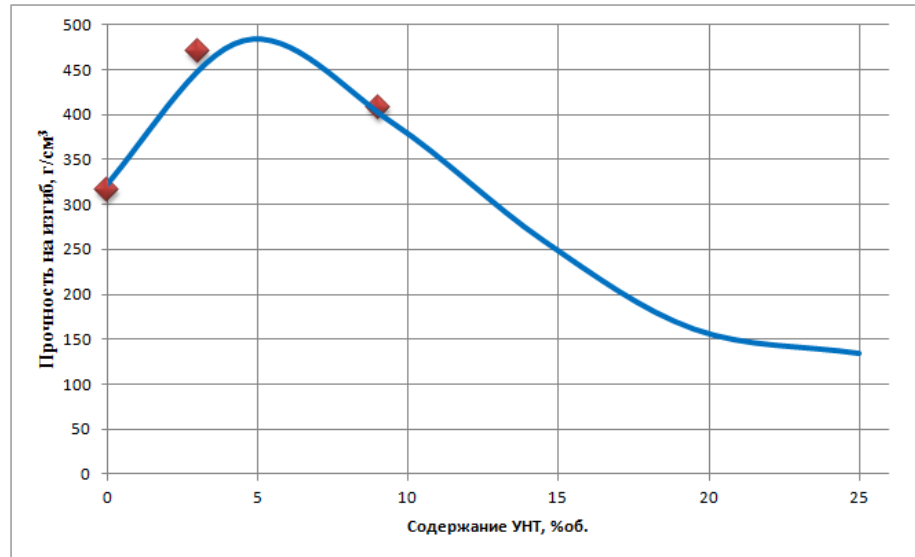


Рисунок 3.18. Зависимость величины прочности на изгиб композита Al_2O_3 -УНТ от доли УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ при фиксированных значениях входных переменных: максимальная мощность нагрева – 11 кВт, общая длительность нагрева – 2,5 ч, общая длительность промежуточных выдержек – 7 ч, интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт – 15 мин, количество промежуточных выдержек – 2 шт.

Исходя из графика, представленного на рис. 3.18, полагаем, что оптимальное количество УНТ для спекания в вакууме составляет 5 %об. Прогнозируемая прочность на изгиб для представленного в табл. 3.13 режима спекания составляет 484 МПа.

Спрогнозируем оптимальный режим для спекания в вакууме композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. (табл.3.14) .

Значения входных параметров нейросетевой модели спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об., полученный с помощью нейросетевого моделирования.

Параметр	Значение
Содержание УНТ, %об.	5
Максимальная мощность нагрева, кВт	11
Общая длительность нагрева, ч	2
Общая длительность промежуточных выдержек, ч	7,5
Интервал повышения мощности нагрева на 1 кВт, мин	12
Количество промежуточных выдержек, шт	2

Моделируя оптимальный режим спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. получаем следующие свойства композита:

Линейная усадка – 15,75 %;

Водопоглощение – 0 %;

Пористость – 0,01 %;

Плотность – 3,83 г/см³;

Прочность на изгиб – 497,3 МПа.

Таким образом, нейросетевая модель, представляющая собой двухуровневый персептронный комплекс, позволяет производить численные эксперименты по спеканию в вакууме композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с различным содержанием УНТ. С помощью спроектированной модели возможно производить анализ влияния входных параметров на свойства композитного материала Al_2O_3 -УНТ и прогнозирование режима спекания в

вакууме, который позволяет достигать нулевой пористости композита и соответственного увеличения величины прочности на изгиб.

3.4 Выводы по главе 3

1. Проведен анализ экспериментальной информации о процессе спекания прессовок композитного порошка Al_2O_3 -УНТ. Для построения математического описания процесса выбрана нейросетевая модель как наиболее подходящая при условии сложного описания температурного режима, множества возможных механизмов протекания диффузионных процессов и достаточности составления абстрактной макромодеи, способной прогнозировать свойств готового композиционного материала на основе заданных начальных параметров.

2. Разработан новый подход нейросетевого моделирования – построение нейросетевых комплексов. Данный метод заключается в объединении простых однослойных персептронов в многоуровневый персептронный комплекс. Это позволяет не только разделять исходную обучающую выборку на подвыборки и использовать выборки различного состава для различных простых однослойных сетей персептронного комплекса (использование разнородных и неполных обучающих примеров), но и значительно сократить необходимые объемы обучающей выборки (до 88 %).

3. Произведен выбор четырех разновидностей нейросетевых персептронных комплексов, для каждого из них проведена оптимизация параметров: произведен расчет весовых коэффициентов, получены значения параметров сигмоидальной функции, рассчитаны величины среднеквадратичных ошибок по выходным переменным. Исходя из значения суммарной среднеквадратичной ошибки каждого типа персептронного комплекса, произведен выбор наиболее удачной конфигурации (комплекс № 3 с суммарной среднеквадратичной ошибкой 0,028).

4. Используя выбранную модель перцептронного комплекса (комплекс № 3) произведено изучение зависимости свойств композита Al_2O_3 -УНТ от значений входных переменных (объемного содержания УНТ и температурного режима). Выявлены зависимости водопоглощения, открытой пористости, плотности и прочности на изгиб от объемной доли УНТ, общего времени нагрева порошковой прессовки и общего времени температурных выдержек. Произведен анализ оптимального количества УНТ для спекания в вакууме композитного порошка Al_2O_3 -УНТ, оптимальная доля УНТ составила 5 %об. Выявлен оптимальный режим спекания в вакууме для композитного порошка Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. Прогнозируемая прочность такого композита составила 497,3 МПа.

ГЛАВА 4 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

В главе 2 представлены экспериментальные исследования процесса искрового плазменного спекания композиционного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 3-50 %об. Установлено, что прочностные характеристики композита сильно зависят от величины пористости материала после спекания. В связи с этим встает задача получения математической модели на основе закономерностей изменения пористости порошковой прессовки композита во время процесса искрового плазменного спекания. Предлагаемый подход к описанию процесса основан на определении движущих сил спекания и степени отклонения системы от состояния равновесия. Учитывается влияние таких параметров как темп нагрева, текущая температура, максимальная температура, размер поры, количество углеродных нанотрубок. Полученная математическая модель позволяет определить оптимальный режим спекания для композиционного материала Al_2O_3 -УНТ с заданным объемным содержанием армирующего компонента.

4.1 Построение математической модели процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ

Пористость материала – это основная его характеристика, влияющая на его механические прочностные свойства. В связи с этим разработанная и представленная ниже математическая модель базируется на описании уменьшения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ в процессе консолидации.

4.1.1 Общий вид математической модели искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ

Предлагаемая математическая модель опирается физико-химическую сущность процессов, протекающих при искровом плазменном спекании. Модель учитывает такие параметры как скорость нагрева порошка, текущую температуру в камере печи, величину максимальной температуры нагрева, текущий размер пор, количественное содержание углеродных нанотрубок.

Для отражения состояния порового пространства в спекаемом материале введем функцию распределения пор по размерам $f(t, l)$, где t – время, l – диаметр поры. Данная функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени t , то есть показывает, какое количество пор диаметром l содержит прессовка в данный момент времени. Запишем основное уравнение, описывающее процесс изменения размера пор:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial(\eta \cdot f)}{\partial l} = 0; t \in [0; t_{\max}]; l \in [0; L_{\max}], \quad (4.1)$$

где f – функция распределения пор по размерам l в момент времени t , t – время процесса, η – скорость изменения размера поры, l – диаметр поры.

Для рассматриваемого уравнения (4.1):

- функция распределения пор по размерам $f(t, l)$ в момент времени t , характеризует количество пор диаметра l во всем объеме спекаемого материала. Функция имеет размерность $\left[\frac{1}{\text{см}} \right]$;
- время процесса спекания t характеризует количество времени, прошедшее от начала спекания до текущего момента. Время задается в секундах [сек], общая длительность процесса t_{\max} зависит от режима (табл. 2.15);
- диаметр поры l задается в [см]. Принимаем допущение, что диаметр поры может варьироваться от 0 до L_{\max} ;

- скорость изменения размера поры η характеризует, как быстро уменьшается диаметр поры во времени. Размерность скорости изменения поры $\eta - \left[\frac{\text{см}}{\text{сек}} \right]$.

Представленное уравнение (4.1) характеризует процесс уменьшения пористости порошкового материала во времени за счет уменьшения диаметра существующих пор, которое происходит во время процесса спекания. Учет воздействия кинетических составляющих процесса спекания идет через параметр, отвечающий за скорость сокращения размера пор η . Этот параметр берет на себя функцию описания особенностей искрового плазменного спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ: состав композитного порошка, температурные параметры режима спекания, характеристика микроструктуры материала (текущее распределение пор по размерам).

4.1.2 Учет кинетических параметров процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ

Процесс искрового плазменного спекания состоит из двух стадий: стадия нагрева материала до максимальной температуры и стадии температурной выдержки.

Описание первой стадии искрового плазменного спекания

Во время первой стадии процесса порошковая прессовка композитного материала нагревается при сопутствующем воздействии пульсирующего электрического тока. Этот процесс сопровождается образованием искровой плазмы между частицами вещества матрицы, места контакта частиц нагреваются до высоких локальных температур, происходит образование и увеличение перешейков между частицами. Данная стадия характеризуется сокращением пористости материала до значений, близких к конечным значениям (от 90 до 95 %) [130].

Основной характеристикой стадии нагрева является скорость нагрева порошка до заданной температуры $T_{\max.}$, она определяет скорость уменьшения пористости порошковой прессовки. Увеличение текущей температуры в камере спекания увеличивает скорость процессов массопереноса и скорость уменьшения пор соответственно. Кроме этого на скорость изменения размера отдельно взятой поры влияет геометрия самой поры. Чем больше текущий размер поры, тем дальше система находится от состояния равновесия, то есть поры большего размера уменьшается быстрее пор меньшего размера. Наличие углеродных нанотрубок приносит отрицательный вклад, их электро- и теплопроводность уменьшают эффект нагрева керамического порошка, то есть увеличение содержания УНТ приводит к необходимости повышать температуру в камере печи для достижения спекаемости композита. Данный факт подтверждается опытами по вакуумному спеканию композитного порошка, описанными в главе 2.

Таким образом, движущая сила процесса уменьшения размера пор во время искрового плазменного спекания является темпом нагрева порошка $\frac{\Delta T}{\Delta t}$. Поэтому по соотношению Онзагера [177-179] скорость изменения поры η_l определяется зависимостью:

$$\eta_l = k_l \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^m, \quad (4.2)$$

где k_l – феноменологический коэффициент, зависящий от размера поры l , текущей температуры T и количества углеродных нанотрубок $C_{унт}$, m_l – кинетическая константа, определяющая степень отклонения системы от равновесия. Величина k_l рассчитывается следующим образом:

$$\begin{cases} k_l = a_l + b_l \sqrt{l^3} + c_l T \\ a_l = a_{l0} + b_{l0} C_{унт} + c_{l0} C_{унт}^2 \end{cases}, \quad (4.3)$$

где a_l – кинетическая константа, характеризующая влияние углеродных нанотрубок, b_l – кинетическая константа, характеризующая влияние размера

поры, c_1 – кинетическая константа, характеризующая влияние текущей температуры.

Процесс искрового плазменного спекания является процессом, проходящим существенно вдали от равновесия. Отклонение от равновесия характеризуется параметром $m > 1$ в соотношении (4.2).

Описание второй стадии искрового плазменного спекания

Во время второй стадии спекания происходит температурная выдержка образца, порошковая прессовка выдерживается в камере печи при постоянной температуре T_{max} . Величина температуры и длительность выдержки определяет конечную пористость композита. При этом основной вклад в удаление остаточной пористости вносит температура выдержки. При недостаточно высокой температуре даже существенное увеличение длительности выдержки не позволяет достигнуть нулевой пористости конечного материала [130]. Влияние размера пор на скорость их уменьшения остается такой же, как на первой стадии спекания (чем больше пора, тем быстрее она уменьшается). Наличие углеродных нанотрубок негативно сказывается на скорости уменьшения пористости для стадии температурной выдержки композитного порошка. Способность УНТ мигрировать вдоль границ зерна, скапливаться в порах и препятствовать их сокращению снижает скорость сокращения размера пор.

Таким образом, движущей силой скорости уменьшения размера пор на второй стадии искрового плазменного спекания является разность температуры спекания и температуры изменения скорости усадки композита. На рис. 4.1 представлена экспериментальная зависимость линейной усадки керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) при скорости нагрева $2,5$ °C/мин.

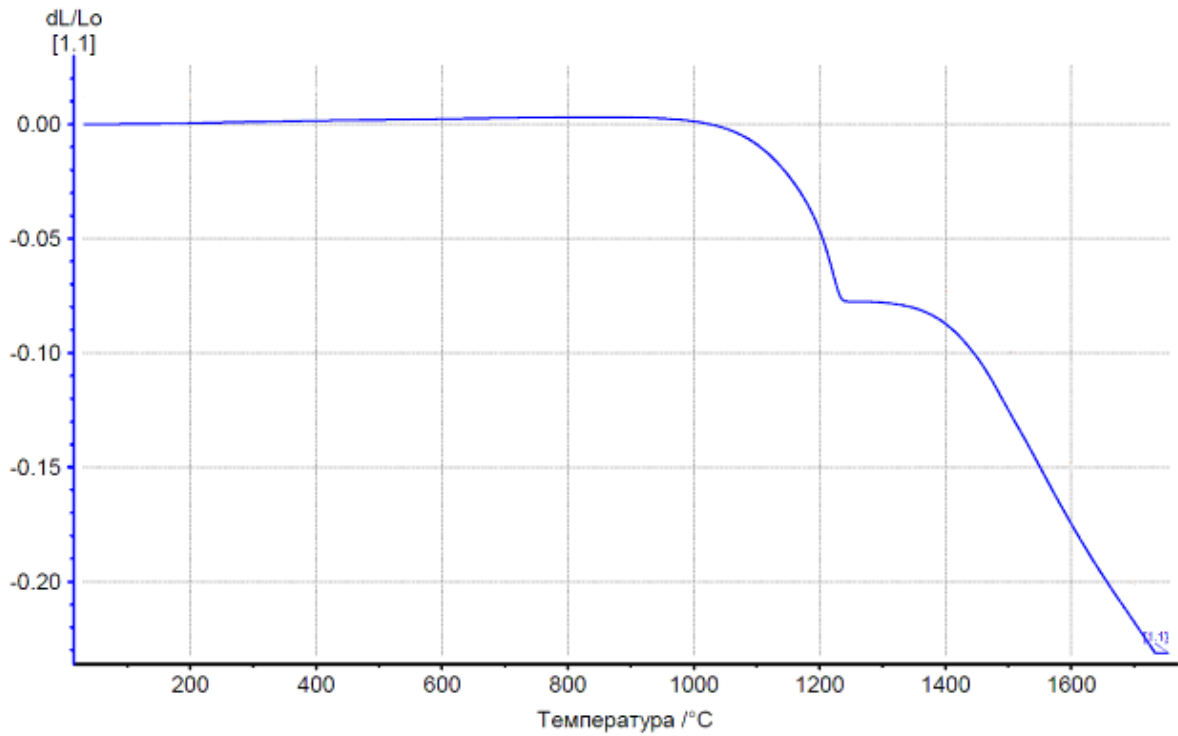


Рисунок 4.1. Кинетическая зависимость линейной усадки композиционных компактов при нагреве до 1750 °С со скоростью 2,5 °С/мин.

Перегиб кривой усадки композитного материала (рис. 4.1) находится в районе 1250 °С, будем считать эту температуру температурой изменения скорости усадки. Скорость изменения размера пор η_2 является термодинамическим потоком и по соотношению Онзагера [177-179] определяется зависимостью:

$$\eta_2 = k_2 \cdot (T_{\max} - T_{\text{усадки}})^{m_2}, \quad (4.4)$$

где T_{\max} – температура выдержки, $T_{\text{усадки}}$ – температура изменения скорости усадки композита ($T_{\text{усадки}} = 1200$ °С), m_2 – характеризует степень отклонения системы от равновесия, k_2 – феноменологический коэффициент, зависящий от размера поры l и количества углеродных нанотрубок $C_{\text{унт}}$. Величина коэффициента k_2 определяется зависимостями:

$$\begin{cases} k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} C_{\text{унт}} + c_{20} C_{\text{унт}}^2 \end{cases}, \quad (4.5)$$

где a_2 – кинетическая константа, характеризующая влияние углеродных нанотрубок, b_2 – кинетическая константа, характеризующая влияние размера поры.

4.1.3 Начальные и граничные условия математической модели процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ

Считаем, что поры в исходной прессовке порошка композита Al_2O_3 -УНТ равномерно распределены по всему объему, а их распределение по размерам подчиняется закону нормального распределения. Зададим начальное условие для уравнения (4.1) согласно данному допущению:

$$f(t = 0, l) = f^0(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.6)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение распределения, μ – средний диаметр пор, l – диаметр поры.

Примем допущение, что при нормальном распределении пор по размерам их диаметр варьируется от 0 до L_{max} . Соответственно, граничным условием для уравнения (4.1) будет являться отсутствие пор максимального диаметра:

$$f(t, l = L_{max}) = 0, \quad (4.7)$$

где L_{max} – максимальный объем поры.

Таким образом, имеем математическую модель искрового плазменного спекания. Полученная модель описывает изменения пористости порошковой прессовки в процессе ее консолидации. Кинетические константы, входящие в математическую модель, учитывают влияние физических параметров различных стадий спекания прессовки. Для стадии нагрева в модель включены константы, характеризующие влияние количества армирующего компонента в композитном порошке, темпа нагрева прессовки, текущей температуры прессовки, текущего размера поры. Для стадии температурной выдержки с помощью кинетических параметров идет учет влияния

количества армирующих частиц, температуры выдержки, температуры изменения скорости усадки, текущего размера поры.

В качестве граничных условий принимаем, что диапазон размеров пор в композитной прессовке изменяется от 0 до L_{max} , а количество пор максимального диаметра L_{max} , равно нулю. Начальные условия для представленной модели учитывают распределение пор по размерам, заданное по закону нормального распределения таким образом, что общая начальная пористость равна расчетной начальной пористости порошковой прессовки.

Приведенная математическая модель описывает поведение порового пространства композитного порошка с учетом всех особенностей процесса искрового плазменного спекания и отражает исходное состояние порошковой прессовки через начальные и граничные условия.

4.2 Алгоритм решения уравнения математической модели процесса искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ

Уравнение изменения размера пор в процессе искрового плазменного спекания относится к дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка. Такой тип уравнения решается с использованием схем разностной аппроксимации [180].

4.2.1 Разностная схема для решения уравнения изменения пор по размерам

В настоящее время существует ряд разностных схем [180], которые аппроксимируют уравнение (4.1):

- с первым порядком аппроксимации по времени и по размеру поры:
 - схема явный уголок (условно устойчивая);
 - схема неявный уголок (абсолютно устойчивая);

- со вторым порядком аппроксимации по времени и первым порядком аппроксимации по размеру поры:
 - схема предиктор-корректор (абсолютно устойчивая);
- со вторым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком аппроксимации по размеру поры:
 - схема «Кабаре» (условно устойчивая) [181];

Для решения уравнения (4.1), поиска значений кинетических параметров важным условием является порядок аппроксимации и устойчивость разностной схемы. Чем выше порядок аппроксимации, тем с большим шагом по времени можно будет производить расчет и меньше времени потратить на определение значений кинетических параметров. Поэтому стояла задача построения абсолютно устойчивой разностной схемы аппроксимирующей уравнение (4.1) со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру пор. Разностная схема с необходимыми свойствами получена нами и представлена в работе [182] и имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_j^{n+1} \eta_j^{n+1} - f_{j-1}^{n+1} \eta_{j-1}^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_{j+1}^n \eta_{j+1}^n - f_j^n \eta_j^n}{\Delta l} \right) = 0, \quad (4.8)$$

где n – координата времени, j – координата по диаметру поры.

Шаблон разностной схемы представлен на рис. 4.2. Исходя из вида шаблона новой разностной схемы, для нее было выбрано название «Z-схема».

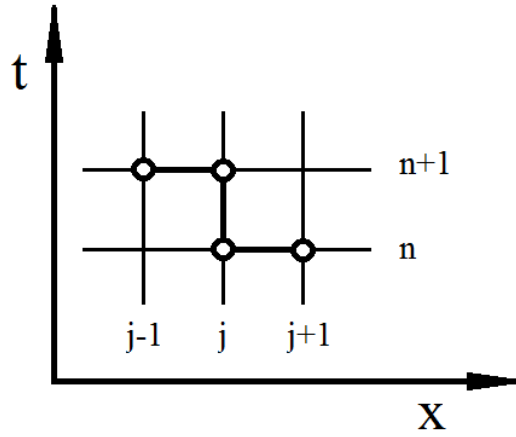


Рисунок 4.2. Сеточный шаблон абсолютно устойчивой разностной схемы «Z-схема» со вторым порядком аппроксимации по времени и диаметру поры.

4.2.2 Определение порядка аппроксимации по времени и координате для разностной схемы «Z-схема»

Рассмотрение полученной нами новой разностной схемы «Z-схема» рассмотрим на модельной задаче:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \sigma \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \quad t \in [0; T] \quad x \in [0; X] \quad (4.9)$$

$$\sigma = \text{const} > 0; \quad u(t = 0, x) = f(x); \quad u(t, 0) = f(t).$$

Покроем область определения равномерной разностной сеткой и аппроксимируем задачу разностной схемой «Z-схема»:

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} + \frac{\sigma}{2} \left(\frac{u_j^{n+1} - u_{j-1}^{n+1}}{h} + \frac{u_{j+1}^n - u_j^n}{h} \right) = 0, \quad (4.10)$$

$$\Delta t = t^{n+1} - t^n = \text{const}; \quad j = 1, \dots, N; \quad h = X/(N-1).$$

Запишем разложение значений u_j^n , u_j^{n+1} , u_{j+1}^n , u_{j-1}^{n+1} в ряд Тейлора относительно точки $(t^{n+\frac{1}{2}}, x_j)$ на разностной сетке:

$$u_j^n = u_j^{n+\frac{1}{2}} - \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial t^3} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^3 \dots \quad (4.11)$$

$$u_j^{n+1} = u_j^{n+\frac{1}{2}} + \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial t^3} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^3 \dots, \quad (4.12)$$

$$u_{j+1}^n = u_j^{n+\frac{1}{2}} - \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 + \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h^3 - \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} h^2 \dots, \quad (4.13)$$

$$u_{j-1}^{n+1} = u_j^{n+\frac{1}{2}} + \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 - \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h^2 - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h^3 - \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} h^2 \dots, \quad (4.14)$$

Подставляя приведенные зависимости (4.11)-(4.14) в схему разностной аппроксимации (4.10) получаем:

$$\frac{\frac{\partial u}{\partial t} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \Delta t + \frac{2}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial t^3} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^3}{\Delta t} + \sigma \frac{2 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h + \frac{2}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} h^3}{2h} = f^n \quad (4.15)$$

или

$$\frac{\partial u}{\partial t} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} + c_1 (\Delta t)^2 + \sigma \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_j^{n+\frac{1}{2}} + c_2 h^2 = f^n \quad (4.16)$$

Таким образом, неявная разностная схема «Z-схема» аппроксимирует исходную модельную задачу (4.9) со вторым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком аппроксимации по координате:

$$O(\Delta t^2) + O(h^2) \text{ или } O(\Delta t^2, h^2)$$

4.2.3 Доказательство устойчивости разностной схемы «Z-схема»

Для определения возможности накопления ошибки в процессе вычислений решений дифференциального уравнения изменения пористости в процессе искрового плазменного спекания (4.1) с помощью схемы

разностной аппроксимации «Z-схема» проведем анализ ее устойчивости на модельной задаче (4.9).

Представим решение модельной задачи (4.9) в качестве гармоники:

$$u_j^n = \lambda^n e^{i\alpha j} \quad (4.17)$$

Где λ – собственное число оператора перехода B , i – мнимая единица. Оператор перехода B определяет соотношение между ошибками перехода от n -го шага к $n+1$ -му шагу:

$$z^{n+1} = B \cdot z^n, \quad z^n = \begin{pmatrix} u_1^n \\ u_1^n \\ \dots \\ u_N^n \end{pmatrix}, \quad z_j^n = u(f^n, x_j) - u_j^n \quad (4.18)$$

Для того чтобы разностная схема была устойчива, необходимо, чтобы все ее собственные числа оператора B удовлетворяли условию [180]:

$$|\lambda| \leq 1 \quad (4.19)$$

Подставим выражение (4.17) в разностную схему (4.10)

$$\frac{\lambda^{n+1} e^{i\alpha j} - \lambda^n e^{i\alpha j}}{\Delta t} + \frac{\sigma}{2} \left(\frac{\lambda^{n+1} e^{i\alpha j} - \lambda^{n+1} e^{i\alpha(j-1)}}{h} + \frac{\lambda^n e^{i\alpha(j+1)} - \lambda^n e^{i\alpha j}}{h} \right) = 0 \quad (4.20)$$

Упростим выражение (4.20), разделив левую и правую части на $\lambda^n e^{i\alpha j}$:

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} + \frac{\sigma}{2} \left(\frac{\lambda - \lambda e^{-i\alpha}}{h} + \frac{e^{i\alpha} - 1}{h} \right) = 0 \quad (4.21)$$

Выразим параметр λ из выражения (4.21):

$$\lambda = \frac{1 - \frac{\sigma\Delta t}{2h} (e^{i\alpha} - 1)}{1 + \frac{\sigma\Delta t}{2h} (1 - e^{-i\alpha})} \Rightarrow \lambda = \frac{1 + \frac{\sigma\Delta t}{2h} - \frac{\sigma\Delta t}{2h} e^{i\alpha}}{1 + \frac{\sigma\Delta t}{2h} - \frac{\sigma\Delta t}{2h} e^{-i\alpha}} \quad (4.22)$$

Используя преобразования комплексных чисел из экспоненциальной формы в тригонометрическую $e^{\pm i\alpha} = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$ получаем:

$$\lambda = \frac{1 + \frac{\sigma \Delta t}{2h} - \frac{\sigma \Delta t}{2h} (\cos \alpha + i \cdot \sin \alpha)}{1 + \frac{\sigma \Delta t}{2h} - \frac{\sigma \Delta t}{2h} (\cos \alpha - i \cdot \sin \alpha)} \quad (4.23)$$

Для выражения (4.23) раскроем скобки и приведем к явному комплексному виду числитель и знаменатель:

$$\lambda = \frac{\left(1 + \frac{\sigma \Delta t}{2h} - \frac{\sigma \Delta t}{2h} \cos \alpha\right) - i \cdot \left(\frac{\sigma \Delta t}{2h} \sin \alpha\right)}{\left(1 + \frac{\sigma \Delta t}{2h} - \frac{\sigma \Delta t}{2h} \cos \alpha\right) + i \cdot \left(\frac{\sigma \Delta t}{2h} \sin \alpha\right)} \quad (4.24)$$

Введем следующие обозначения

$$a = 1 + \frac{\sigma \Delta t}{2h} - \frac{\sigma \Delta t}{2h} \cos \alpha, \quad b = \frac{\sigma \Delta t}{2h} \sin \alpha \quad (4.25)$$

и преобразуем выражение (4.24) к виду:

$$\lambda = \frac{a - i \cdot b}{a + i \cdot b} \quad (4.26)$$

Умножим числитель и знаменатель дроби (4.26) на выражение $(a - i \cdot b)$ и упростим выражение, приведя его к виду комплексного числа:

$$\lambda = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} + i \cdot \frac{-2ab}{a^2 + b^2} \quad (4.27)$$

Для проверки выполнения условия устойчивости разностной схемы (4.19) найдем модуль правой части выражения (4.27):

$$|\lambda| = \sqrt{\left(\frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}\right)^2 + \left(\frac{-2ab}{a^2 + b^2}\right)^2} = 1 \quad (4.28)$$

Таким образом, выполняется условие устойчивости разностной схемы $|\lambda| \leq 1$. Следовательно, схема разностной аппроксимации «Z-схема» абсолютно устойчива при любых значениях шага Δt по времени и шага по координате h .

4.2.4 Сравнение разностной схемы «Z-схема» со схемами уголок (явный и неявный) и «Кабаре»

Для демонстрации преимуществ схемы разностной аппроксимации «Z-схема» при использовании ее для решения задач механики сплошных сред сравним ее со схемами: Явный уголок, Неявный уголок, «Кабаре».

Рассмотрим аппроксимацию модельного уравнения (4.9) на равномерную разностную сетку с помощью схем разностной аппроксимации Явный уголок (4.29), Неявный уголок (4.30), «Кабаре» (4.31). Сеточные шаблоны для всех сравниваемых схем аппроксимации приведены на рис. 4.3.

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} + \sigma \frac{u_j^n - u_{j-1}^n}{h} = 0, \quad (4.29)$$

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} + \sigma \frac{u_j^{n+1} - u_{j-1}^{n+1}}{h} = 0, \quad (4.30)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} + \frac{u_{j-1}^n - u_{j-1}^{n-1}}{\Delta t} \right) + \sigma \frac{u_j^n - u_{j-1}^n}{h} = 0, \quad (4.31)$$

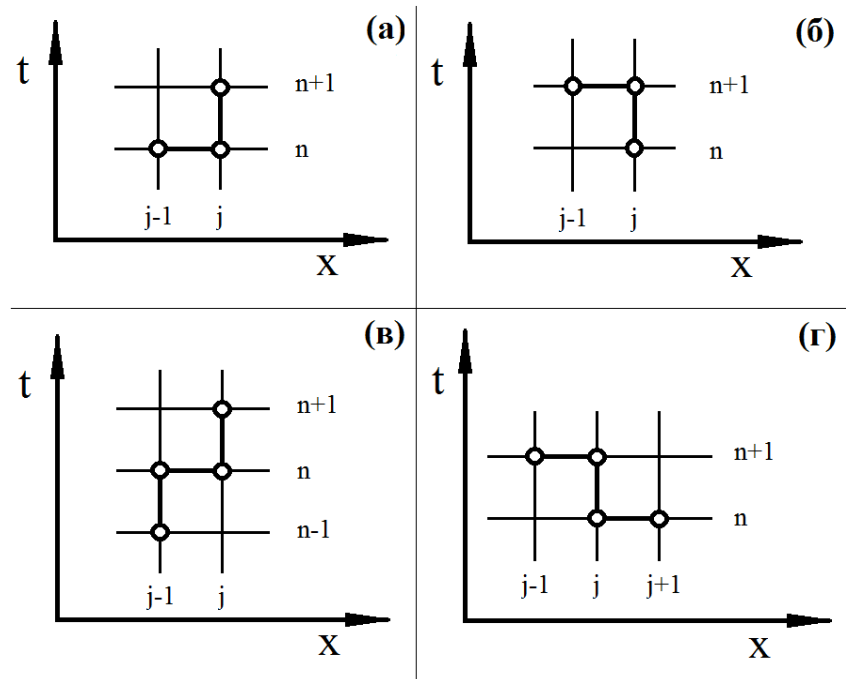


Рисунок 4.3. Сеточные шаблоны для схем разностной аппроксимации. (а) – Явный уголок, (б) – Неявный уголок, (в) – «Кабаре», (г) – «Z-схема».

Для сравнения работы разностных схем решим задачу Коши, имеющую начальный профиль переносимой функции [181]:

$$u(t=0, x) = \exp\left[-\left(\frac{x_i - m_1}{\delta}\right)^2\right] + \exp\left[-\left(\frac{x_i - m_2}{\delta}\right)^2\right],$$

$$x_1 = 0; \quad x_{i+1} = x_i + h; \quad i = 1, \dots, 40. \quad (4.32)$$

где $m_1 = L(15/40)$; $m_2 = L(25/40)$; $L = \max(x_i)$; $\delta = L/12.6$.

На рис. 4.4 представлен вид функции Коши при $t = 0$.

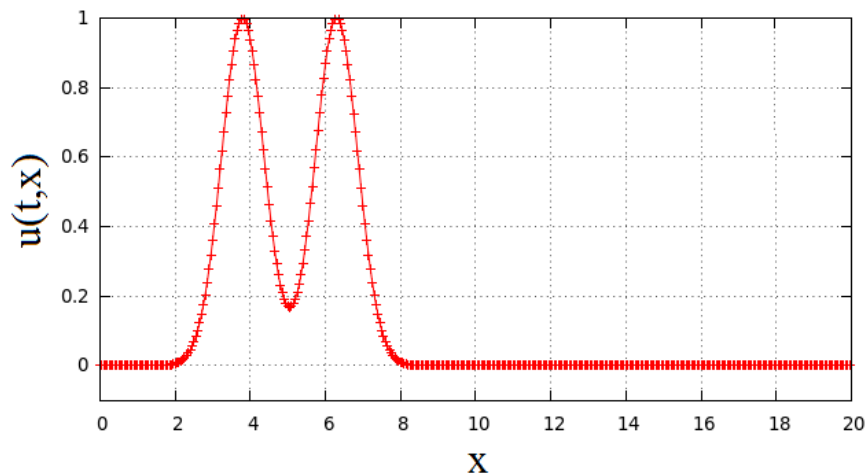


Рисунок 4.4. Начальный вид функции Коши.

Рассмотрим решение модельной задачи (4.9) с начальным профилем (4.32) с помощью следующих схем разностной аппроксимации:

- схема «Кабаре» ;
- «Z-схема»;
- «Явный уголок.
- Неявный уголок;

Результаты расчета при параметрах: $L = 10$, $\Delta t = 0.005$, $h = 0.05$ $\frac{\Delta t}{h} = 0.1$

$t_{max} = 2000 \cdot \Delta t$, $x_{max} = 400 \cdot h$ представлены на рис. 4.5.

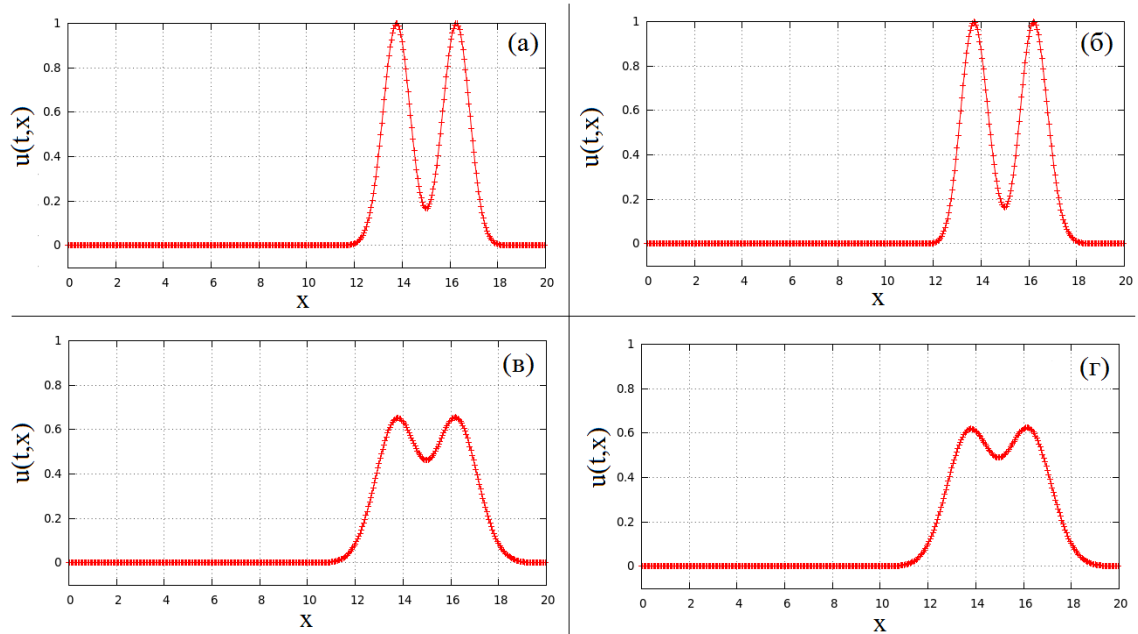


Рисунок 4.5. Результаты расчета модельной задачи (4.9) с помощью разностных схем: (а) – схема «Кабаре», (б) – «Z-схема», (в) – схема явный

уголок, (г) – схема неявный уголок ($\frac{\Delta t}{h} = 0,1$).

Рис. 4.5 демонстрирует результаты расчета модельной задачи при использовании задачи Коши в качестве начального условия. Очевидно, что разностная схема Уголок (как явный, так и неявный) в силу первого порядка аппроксимации по времени и координате накапливает ошибку при расчете 2000 шагов по времени. Схема «Кабаре» и «Z-схема» имеют второй порядок аппроксимации по времени и координате, ошибка при расчете этими схемами накапливается медленнее.

Результаты расчета при параметрах: $L = 10$, $\Delta t = 0.06$, $h = 0.05$ $\frac{\Delta t}{h} = 1.2$

$t_{max} = 85 \cdot \Delta t$, $x_{max} = 400 \cdot h$ представлены на рис. 4.6.

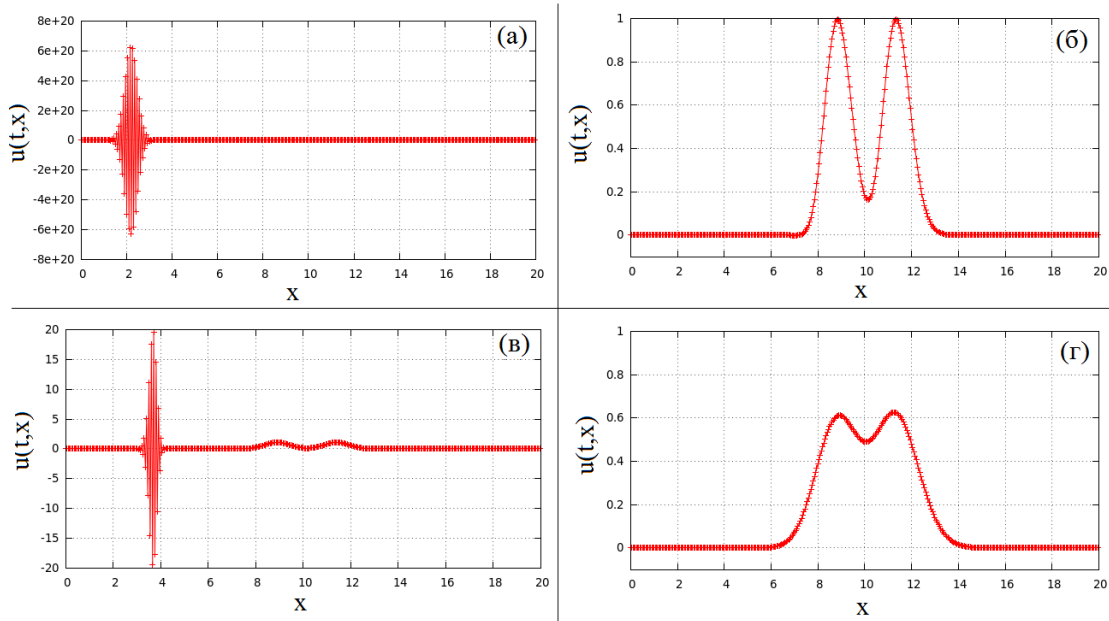


Рисунок 4.6. Результаты расчета модельной задачи (4.9) с помощью разностных схем: (а) – схема «Кабаре», (б) – «Z-схема», (в) – схема явный уголок, (г) – схема неявный уголок ($\frac{\Delta t}{h} = 1,2$).

Рис. 4.6 демонстрирует абсолютную устойчивость «Z-схемы» при соотношении $\frac{\Delta t}{h} > 1$. В то время как другие схемы (схема «Кабаре» и схема Явный уголок), используемые для сравнения, не обладают устойчивостью. Таким образом, заключаем, что построенная нами новая схема разностной аппроксимации имеет преимущества над уже известными разностными схемами. Данная схема может с успехом применяться для решения уравнений, описывающих процессы переноса и баланса числа частиц в механике сплошных и гетерогенных сред.

4.2.5 Алгоритм решения уравнения математической модели искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ с помощью «Z-схемы»

Приведем последовательность подготовительных действий перед проведением поиска решений уравнения изменения пористости (4.1) с использованием разностной схемы «Z-схема» (рис. 4.7).

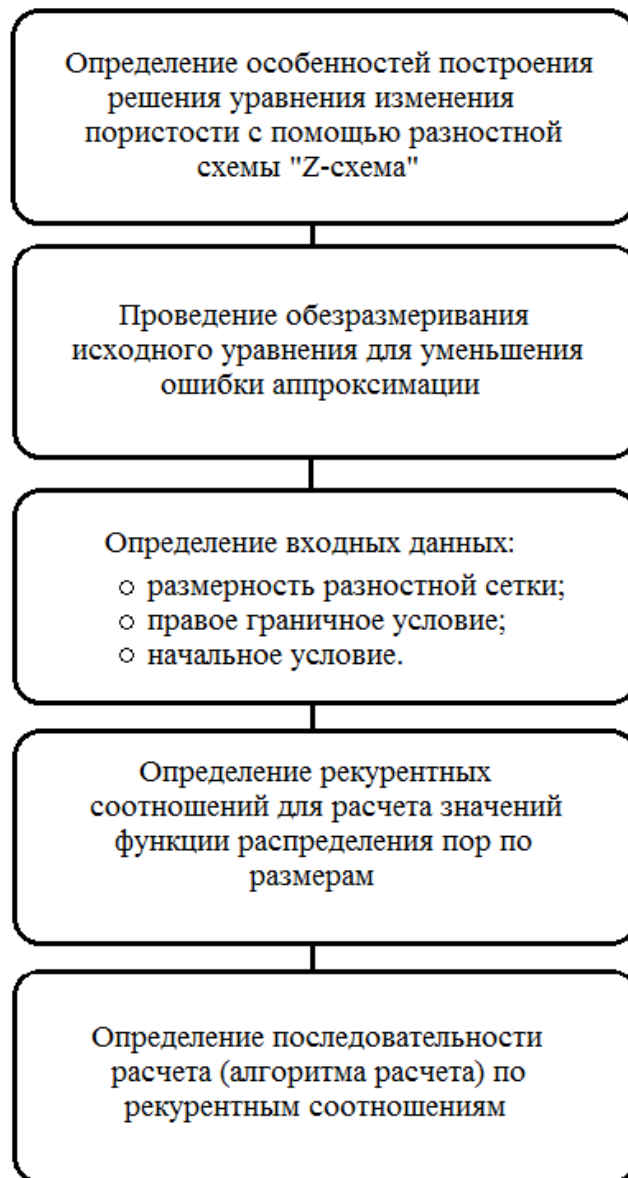


Рисунок 4.7. Схема подготовки к решению уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ во время искрового плазменного спекания.

Определение особенностей решения уравнения пористости с помощью разностной схемы «Z-схема»

Уравнение (4.1) требует для своего решения наличия начального условия (4.2) и правого граничного условия (4.3), оно аппроксимируется разностной схемой «Z-схема» с получением уравнения (4.8). Обозначим начальные и граничные условия, а также шаблон разностной схемы «Z-схема» для решения уравнения (4.1) изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ на рис. 4.8(a). Анализируя последовательность сеточных шаблонов (рис. 4.8(б)) можно заметить, что «Z-схема» требует использования узлов, лежащих за границей разностной сетки.

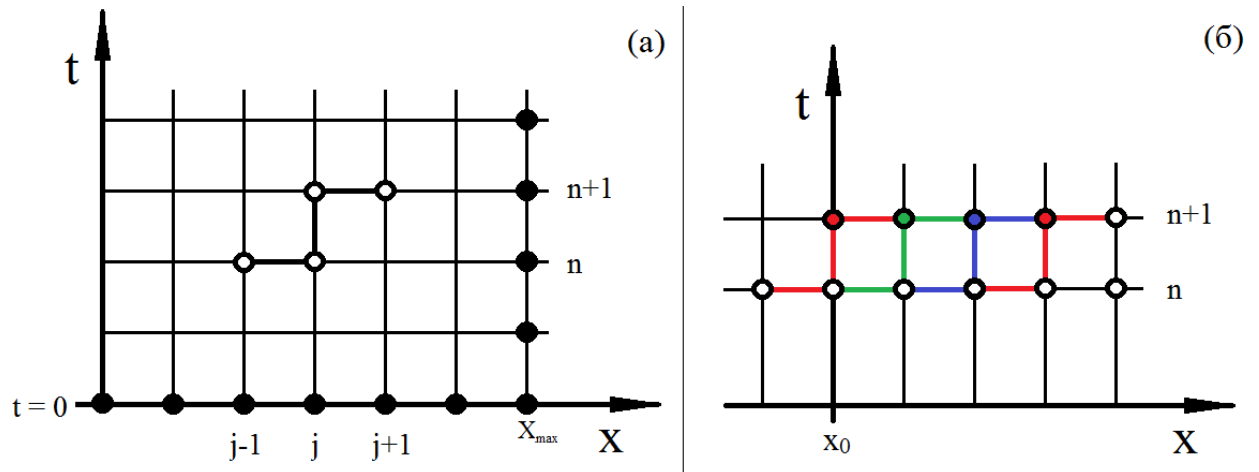


Рисунок 4.8. Применение «Z-схемы» для решения уравнения изменения пористости при искровом плазменном спекании композита Al_2O_3 -УНТ: (а) – сеточный шаблон варианта «Z-схемы» с правым граничным условием, (б) – последовательность сеточных шаблонов «Z-схема» для случая наличия правого граничного условия.

Для проведения расчета значений во всех точках разностной сетки без использования узлов, выходящих за ее левую границу, дополним «Z-схему» разностной схемой «Подкова» для расчета точек на левой границе разностной сетки. Общий вид разностной аппроксимация уравнения (4.1) схемой подкова записывается как

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_{j+1}^n \eta_{j+1}^n - f_j^n \eta_j^n}{\Delta l} \right) = 0, \quad (4.33)$$

Разностная схема «Подкова» является неявной абсолютно устойчивой схемой со вторым порядком аппроксимации по времени. Разностный шаблон схемы «Подкова» представлен на рис. 4.9.

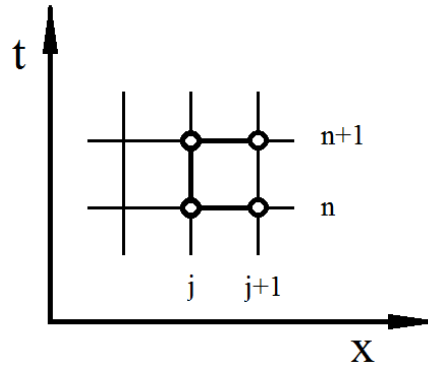


Рисунок 4.9. Сеточный шаблон для разностной схемы «Подкова».

Таким образом, для решения уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ (4.1) имеем ее разложение на равномерной разностной сетке по времени и диаметру поры с помощью схемы разностной аппроксимации «Z-схема». При расчетах используем начальное условие $u(t=0, l) = f^0(l)$, правое граничное условие $u(t, l = L_{\max}) = 0$ и разностную схему «Подкова» для расчета точек на левой границе разностной сетки.

Обезразмеривание величин

В силу наличия ошибки аппроксимации, которая присутствует при использовании численных методов решения дифференциальных уравнений, возможно получение недостоверных результатов расчета в случае наличия в решении разменных величин, существенно отличающихся порядками [180]. Для этого проведем предварительное обезразмеривание всех параметров, входящих в уравнение (4.1). Введем безразмерные переменные с помощью соотношений:

$$f' = \frac{f}{f_0}; \quad t' = \frac{t}{t_0}; \quad \eta' = \frac{\eta}{\eta_0}; \quad l' = \frac{l}{l_0}, \quad (4.34)$$

где f_0 – характерное значение функции распределения пор по размерам, t_0 – характерное значение времени, η_0 – характерное значение скорости уменьшения поры, l_0 – характерное значение диаметра поры.

Из уравнений (4.34) выразим целевые переменные и подставим в исходное уравнение (4.1):

$$\frac{\partial(f' \cdot f_0)}{\partial(t' \cdot t_0)} - \frac{\partial(\eta' \cdot \eta_0 \cdot f' \cdot f_0)}{\partial(l' \cdot l_0)} = 0 \quad (4.35)$$

В уравнении (4.35) вынесем числовые константы за знак дифференциала, умножим выражение на t_0 и разделим на f_0

$$\frac{\partial f'}{\partial t'} - \frac{\eta_0 t_0}{l_0} \frac{\partial(\eta' \cdot f')}{\partial l'} = 0 \quad (4.36)$$

Приравняем комплекс безразмерных параметров уравнения (4.36) к единице $\frac{\eta_0 t_0}{l_0} = 1$ и получим итоговое обезразмеренное дифференциальное уравнение изменения пористости порошковой прессовки:

$$\frac{\partial f'}{\partial t'} - \frac{\partial(\eta' \cdot f')}{\partial l'} = 0 \quad (4.37)$$

Приведем принятые значения коэффициентов обезразмеривания (характерные величины параметров):

- характерный диаметр поры – $l_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ см;
- характерное время – $t_0 = 200$ сек;
- характерное значение функции распределения – $f_0 = 1 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}}$;
- характерное значение скорости уменьшения поры – $\eta_0 = 0,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}}{\text{сек}}$;
- характерное значение температуры – $T_0 = 200$ °С.

Начальные и граничные условия

Определим размерность расчетной сетки, начальные и граничные условия для проведения расчетов по уравнению (4.1) для каждого из 12ти образцов композита:

- Размерность расчетной сетки по диаметру поры определяем максимальным размером диаметра поры L_{max} и шагом по диаметру поры. Исходя из размера зерна матрицы оксида алюминия 3-4 мкм ($3\text{-}4 \cdot 10^{-4}$ см), зададим величину максимального размера поры L_{max} как 5 мкм $L_{max} = 5 \cdot 10^{-4}$ см ($L'_{max} = 5$), величину шага как $\Delta l = 2 \cdot 10^{-6}$ см ($\Delta l' = 0,02$).
- Размерность расчетной сетки по времени определим общей длительностью режима спекания (табл. 2.15) и шагом по времени $\Delta t = 1$ сек ($\Delta t' = 0,005$). Расчет представлен в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Размерности расчетной сетки по времени при расчете по уравнению изменения пористости композита Al_2O_3 -УНТ во время искрового плазменного спекания.

Номер режима	Длительность 1й стадии t_1 , сек	Длительность 2й стадии t_2 , сек	Общее время спекания t_{max} , сек
1	180	180	360
2	180		360
3	180		360
4	315		495
5	330		510
6	345		525
7	210		390
8	220		400
9	230		410

- Согласно правому граничному условию (4.7) принимаем отсутствие пор максимального диаметра L_{max} .
- Определим начальное состояние порошковой прессовки композита с различным содержанием УНТ перед проведением спекания: масса, плотность, объем твердой фазы, начальная пористость. Перечисленные величины определены экспериментально и представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Характеристика начального состояния порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ перед искровым плазменным спеканием.

УНТ, %	Масса, г	Относительная плотность, %	Объем твердой фазы, $см^3$	Пористость, %
50	4	38,4	1,35	61,6
30	4	39	1,19	61
20	4	39,7	1,13	60,3
0	4	41,5	1,02	58,5

- Начальный вид функции распределения пор по размерам для каждого из 12ти образцов задается согласно начальному условию (4.6). Для расчета значений функции воспользуемся формулами вычисления объема пор $V_{пор}$ и значения пористости ε :

$$V_{пор} = \int_0^{L_{max}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2}\right)^3 f(l) dl, \quad (4.38)$$

где dl – шаг по диаметру поры.

$$\varepsilon = \frac{V_{пор}}{V_{пор} + V_{мс}} 100\% \quad (4.39)$$

где $V_{мс}$ – объем твердой фазы вещества порошковой прессовки.

Осуществим подбор начальных значений функции распределения пор по размерам таким образом, чтобы расчетная пористость по уравнению (4.39) равнялась экспериментальной начальной

пористости прессовки (табл. 4.2), а вид функции соответствовал виду функции нормального распределения (4.6)

Первая стадия искрового плазменного спекания

Стадия нагрева композитного порошка характеризуется изменением температуры во время протекания процесса. Из этого следует, что и функция распределения пор по размерам и функция скорости уменьшения пор будет изменяться как по диаметру поры j , так и по времени n . Приведем аппроксимацию обезразмеренного уравнения изменения пористости порошковой прессовки (4.32) с помощью разностной схемы «Z-схема»:

$$\frac{f_j^{m+1} - f_j^m}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{m+1} \eta_{j+1}^{m+1} - f_j^{m+1} \eta_j^{m+1}}{\Delta l'} + \frac{f_j^m \eta_j^m - f_{j-1}^m \eta_{j-1}^m}{\Delta l'} \right) = 0, \quad (4.40)$$

где n – координата времени, j – координата по диаметру поры.

Рекуррентное соотношение для уравнения (4.40):

$$f_j^{m+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f_{j+1}^{m+1} \eta_{j+1}^{m+1} + f_j^m \eta_j^m - f_{j-1}^m \eta_{j-1}^m) + f_j^m}{1 + \frac{\eta_j^{m+1} \Delta t'}{2\Delta l'}}, \quad (4.41)$$

Вычисление значений крайних левых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова»:

$$\frac{f_j^{m+1} - f_j^m}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{m+1} \eta_{j+1}^{m+1} - f_j^{m+1} \eta_j^{m+1}}{\Delta l'} + \frac{f_{j+1}^m \eta_{j+1}^m - f_j^m \eta_j^m}{\Delta l'} \right) = 0, \quad (4.42)$$

Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова»:

$$f_j^{m+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f_{j+1}^{m+1} \eta_{j+1}^{m+1} + f_{j+1}^m \eta_{j+1}^m - f_j^m \eta_j^m) + f_j^m}{1 + \frac{\eta_j^{m+1} \Delta t'}{2\Delta l'}}, \quad (4.43)$$

Для проведения расчетов по рекуррентным соотношениям (4.41) и (4.43) сделаем предварительный расчет скорости уменьшения поры, используя уравнения (4.2) и (4.3). Для шага по времени n и пор диаметра j имеем следующую систему обезразмеренных уравнений:

$$\begin{cases} \eta'_{1j}{}^n = k_{1j}{}^n \cdot \left(\frac{\Delta T'}{\Delta t'} \right)^{m_1} \\ k_{1j}{}^n = a_1 + b_1 \sqrt{l_j^3} + c_1 T^m \\ a_1 = a_{10} + b_{10} C_{y_{um}} + c_{10} C_{y_{um}}^2 \end{cases}, \quad (4.44)$$

Для расчета величин $\eta'_{1j-1}{}^n$, $\eta'_{1j+1}{}^n$ используем значения диаметра пор $l_{j-1} = l_j - \Delta l$, $l_{j+1} = l_j + \Delta l$. Расчет $\eta'_{1j-1}{}^{n+1}$, $\eta'_{1j}{}^{n+1}$, $\eta'_{1j+1}{}^{n+1}$ производим, используя в системе уравнений (4.44) температуру в камере печи как $T^{n+1} = T^n + \Delta T$.

Вторая стадия искрового плазменного спекания

Вторая стадия консолидации композитного порошка методом искрового плазменного спекания заключается в проведении температурной выдержки образца. Данная стадия характеризуется поддержанием постоянной температуры в камере печи, а значит отсутствием изменения функции скорости уменьшения пор во времени. Учитывая этот факт, имеем следующее разложение дифференциального уравнения изменения пористости порошковой прессовки на равномерной разностной сетке по времени и диаметру поры:

$$\frac{f_j^{m+1} - f_j^m}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{m+1} \eta'_{j+1} - f_j^{m+1} \eta'_j}{\Delta l'} + \frac{f_j^m \eta'_j - f_{j-1}^m \eta'_{j-1}}{\Delta l'} \right) = 0, \quad (4.45)$$

где n – координата времени, j – координата по диаметру поры.

Рекуррентное соотношение для уравнения (4.45):

$$f_j^{m+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f_{j+1}^{m+1} \eta'_{j+1} + f_j^m \eta'_j - f_{j-1}^m \eta'_{j-1}) + f_j^m}{1 + \frac{\eta'_j \Delta t'}{2\Delta l'}}, \quad (4.46)$$

Вычисление значений крайних левых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова»:

$$\frac{f_j^{m+1} - f_j^m}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{m+1} \eta'_{j+1} - f_j^{m+1} \eta'_j}{\Delta l'} + \frac{f_{j+1}^m \eta'_{j+1} - f_j^m \eta'_j}{\Delta l'} \right) = 0, \quad (4.47)$$

Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова»:

$$f_j^{m+1} = \frac{\frac{\Delta l'}{2\Delta l'} (f_{j+1}^{m+1} \eta'_{j+1} + f_{j+1}^m \eta'_{j+1} - f_j^m \eta'_j) + f_j^m}{1 + \frac{\eta'_j \Delta l'}{2\Delta l'}}, \quad (4.48)$$

Расчет функции скорости изменения размера пор η для расчетов по рекуррентным соотношениям (4.46) и (4.48) производим один раз. Так как температура на стадии выдержки остается постоянной, то полученные значения функции будем использовать на всем протяжении второй стадии спекания. Учитывая это, имеем следующую систему безразмерных уравнений для расчета скорости изменения размера пор на второй стадии искрового плазменного спекания η_{2j} :

$$\begin{cases} \eta'_{2j} = k_{2j} \cdot (T'_{\max} - T'_{kr})^{m_2} \\ k_{2j} = a_2 + b_2 \sqrt{l_j^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} C_{y_{\text{um}}} + c_{20} C_{y_{\text{um}}}^2 \end{cases}, \quad (4.49)$$

Для расчета значений, η_{2j-1} , η_{2j+1} , используем значения диаметра пор $l_{j-1} = l_j - \Delta l$, $l_{j+1} = l_j + \Delta l$.

Схема, иллюстрирующая алгоритм расчета значений функции распределения пор по размерам для процесса искрового плазменного спекания, представлена на рис. 4.10.

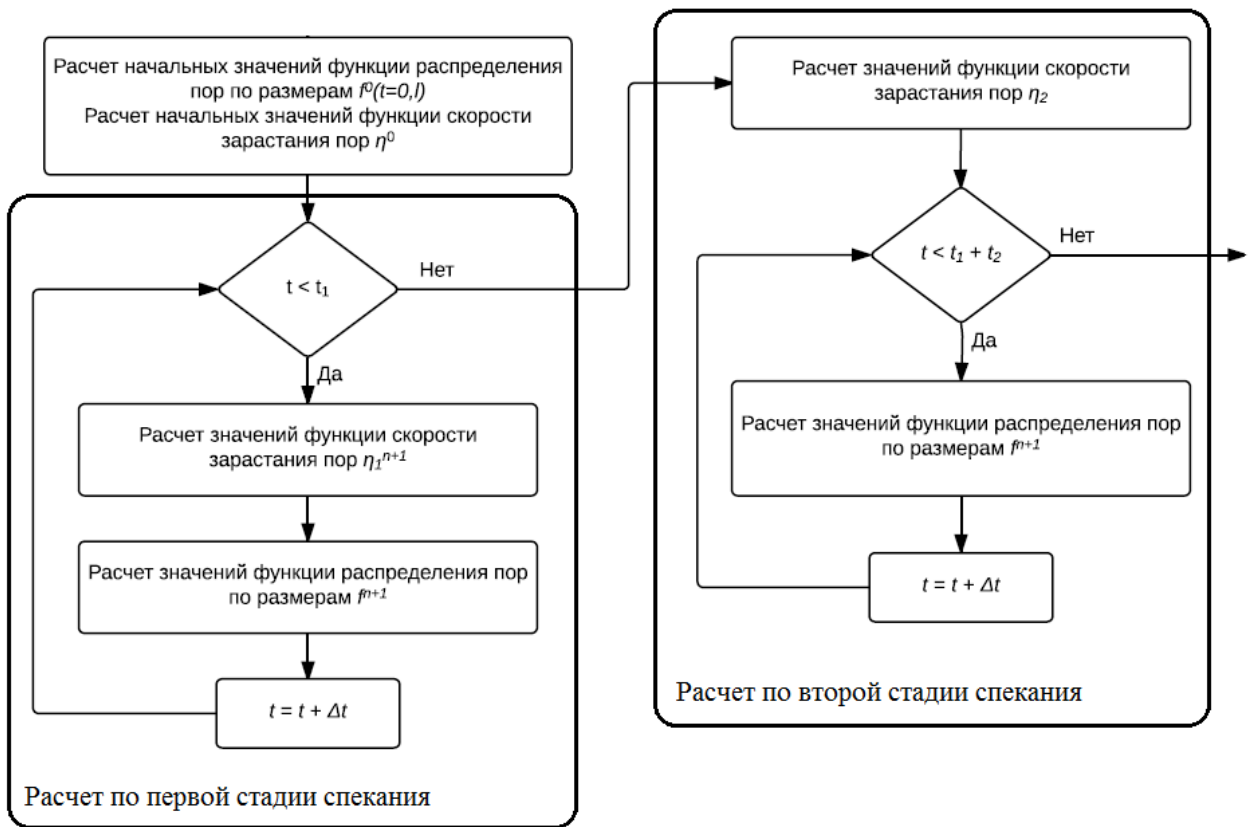


Рисунок 4.10. Алгоритм последовательности расчета функции распределения на протяжении 1й и 2й стадии искрового плазменного спекания.

4.3 Результаты решения уравнения математической модели искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ

Для получения результатов решения уравнения (4.1) воспользуемся алгоритмом, представленным на рис. 4.2. При этом необходимо выполнить следующие действия:

- Определить значения начальный вид и значения функции распределения пор по размерам;
- Определить значения кинетических констант модели;
- Произвести верификацию полученных кинетических констант согласно экспериментальным данным (проверка адекватности модели);

- Оценить результаты работы математической модели согласно закономерностям процессов спекания порошковых прессовок.

4.3.1 Начальный вид функции распределения пор порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ по диаметру

На рис. 4.11 представлен характерный вид функции распределения диаметров пор по размерам в начальный момент времени. Начальное распределение пор для каждого образца определялось из следующих условий:

- характер начального распределения пор $f^0(l)$ подчиняется закону нормального распределения (4.6);
- математическое ожидание (наиболее вероятный размер поры) соответствует 2,5 мкм ($2,5 \cdot 10^{-4}$ м).
- пористость для заданного начального распределения равна соответствующему исходному значению пористости из табл. 4.2.

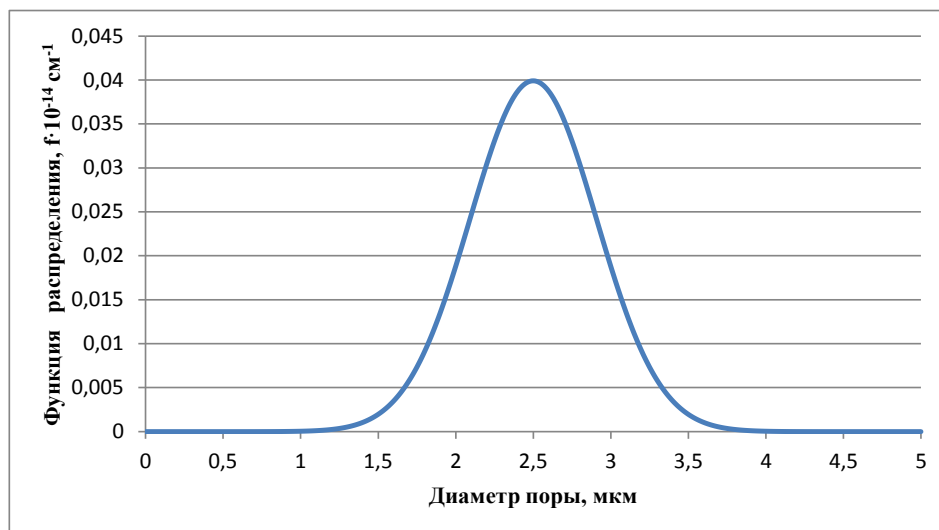


Рисунок 4.11. Характерный вид функции распределения пор по размерам в начальный момент времени.

4.3.2 Определение значений кинетических констант математической модели описания изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ во время процесса искрового плазменного спекания

Для решения обезразмеренного дифференциального уравнения (4.37) была написана программа SPS_Porosity на языке Java. Программа позволяет задавать, количество образцов композита, характеристики композита (количество УНТ, объем твердой фазы, начальную пористость, конечную пористость), характеристики режима искрового плазменного спекания (скорость повышения температуры, максимальную температуру, длительность выдержки), значения кинетических параметров процесса. При запуске программы происходит расчет пористости прессовки с заданным шагом по времени, результаты расчета выводятся на экран в виде графика изменения пористости для каждого образца. В текстовые файлы выводится значения функции распределения через заданные промежутки времени.

Подбор значений кинетических констант происходил в два этапа:

- аналитический подбор с использованием программы SPS_Porosity (созданной диссертантом);
- уточнение значений с помощью генетического алгоритма (программный модуль Genetic_Porosity, созданный диссертантом).

При аналитическом подборе констант на вход программы SPS_Porosity подаются оценочные значения кинетических констант обеих стадий искрового плазменного спекания. Анализируя выходные параметры (конечные пористости образцов композита и вид графика уменьшения пористость во времени) корректируем входные значения. После определения оценочных значений кинетических констант к программе SPS_Porosity подключаем модуль уточнения значений констант Genetic_Porosity. Модуль Genetic_Porosity представляет собой программу на языке C++, которая с

помощью оптимизации методом генетического алгоритма производит уточнение значений кинетических параметров. Критерием оптимизации служит сумма относительных ошибок расчета конечной пористости образцов:

$$S = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{эксн}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{эксн}}} \right|, \quad (4.50)$$

где S – суммарное значение относительных ошибок математической модели по всем образцам, $\varepsilon^{\text{эксн}}$ – экспериментальное значение пористости i -го образца, $\varepsilon^{\text{расч}}$ – расчетное значение пористости i -го образца, N – количество образцов.

Подбор кинетических констант для математической модели (4.1) происходил по результатам 10ти экспериментальных опытов. Результаты подбора представлены в табл. 4.3, сравнение экспериментальных и расчетных значений – в табл. 4.4.

Таблица 4.3.

Значения кинетических констант процесса искрового плазменного спекания порошка композита Al_2O_3 -УНТ,.

Первая стадия спекания (нагрев)		Вторая стадия спекания (температурная выдержка)	
константа	значение	константа	значение
a_{10}	$1,3 \cdot 10^{-3}$	a_{20}	$5,2 \cdot 10^{-2}$
b_{10}	$-5,7 \cdot 10^{-3}$	b_{20}	$-3,6 \cdot 10^{-2}$
c_{10}	$5,8 \cdot 10^{-3}$	c_{20}	$2,5 \cdot 10^{-2}$
b_1	$5,7 \cdot 10^{-3}$	b_2	$16,1 \cdot 10^{-2}$
c_1	$12,2 \cdot 10^{-3}$	m_2	3,5
m_1	1,7		

Сравнение результатов определения пористости на основе математического моделирования и экспериментальных исследований процесса искрового плазменного спекания.

Содержание УНТ, %об.	Скорость нагрева, °С/мин	Максимальная температура, °С	Значение пористости, %	
			эксперимент	расчет
50	350	1500	3,05	3,05
50	367	1550	0,26	1,48
30	200	1500	10,33	10,28
30	200	1550	3,21	2,43
30	200	1600	0	0,15
20	300	1550	2,12	1,03
20	300	1600	0	0,1
0	300	1500	6,98	6,94
0	367	1550	0,11	0,85
0	200	1600	0	0,08

4.3.3 Проверка адекватности модели изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ

Для проверки адекватности полученной на предыдущем этапе математической модели используем два экспериментальных примера, которые не вошли в выборку экспериментальных исследований для определения параметров модели:

- спекание Al_2O_3 -УНТ (50 %об. УНТ) при скорости нагрева 383 °С/мин и максимальной температуре 1600°С
- спекание Al_2O_3 -УНТ (20 %об. УНТ) при скорости нагрева 300 °С/мин и максимальной температуре 1500°С

Результаты верификации адекватности математической модели уменьшения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ в процессе искрового плазменного спекания представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5.

Проверка адекватности математической модели процесса искрового плазменного спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ.

Содержание УНТ, %об.	Скорость нагрева, °С/мин	Максимальная температура, °С	Значение пористости, %	
			эксперимент	расчет
50	383	1600	0,20	0,16
20	300	1500	5,78	5,85

Рассчитаем ошибку математической модели $E_{\text{мод}}$ по формуле:

$$E_{\text{мод}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{экс}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{экс}}} \right| \cdot 100\%, \quad (4.51)$$

где $\varepsilon_i^{\text{расч}}$ – значение пористости, полученное о математической модели, $\varepsilon_i^{\text{экс}}$ – значение пористости, полученное экспериментально, N – количество экспериментальных данных для проверки адекватности математической модели.

Согласно (4.51) ошибка математической модели составляет 10,6 %. Величина ошибки математической модели позволяет говорить об ее адекватности, Модель может быть использована как для проведения численных экспериментов по искровому плазменному спеканию керамического композита Al_2O_3 -УНТ, так и в качестве инструмента оптимизации параметров спекания с целью получения беспористого композита Al_2O_3 -УНТ.

4.3.4 Результаты моделирования процесса уменьшения пористости при искровом плазменном спекании порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ

Приведем результаты вычислительного эксперимента при найденных значениях кинетических констант (табл. 4.3). На рис. 4.12-4.35 представлены графики изменения пористости и функции распределения пор по размерам для процесса искрового плазменного спекания композитного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20-50 %об.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (50 % об. УНТ)

Режим спекания № 1:

- Нагрев до 1500 °С со скоростью 350 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	61,6	11,63	3,05
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	1,22	0,88

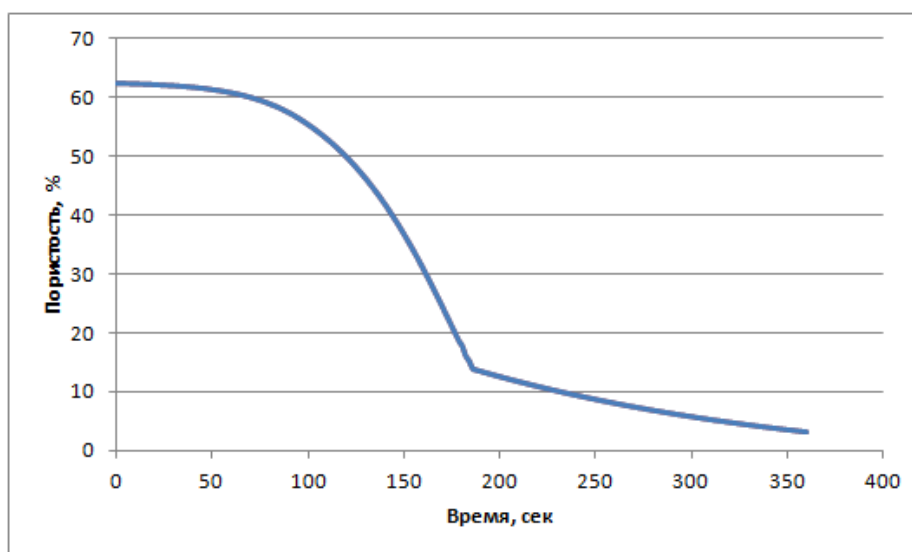


Рисунок 4.12. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (50 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 1).

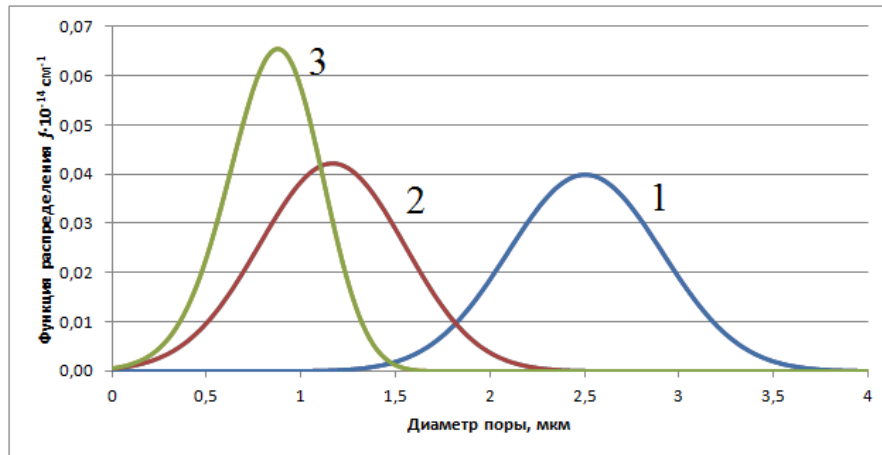


Рисунок 4.13. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (50 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 1): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (50 % об. УНТ)

Режим спекания № 2:

- Нагрев до 1550 °С со скоростью 367 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	61,6	10,9	1,48
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	0,9	0,54

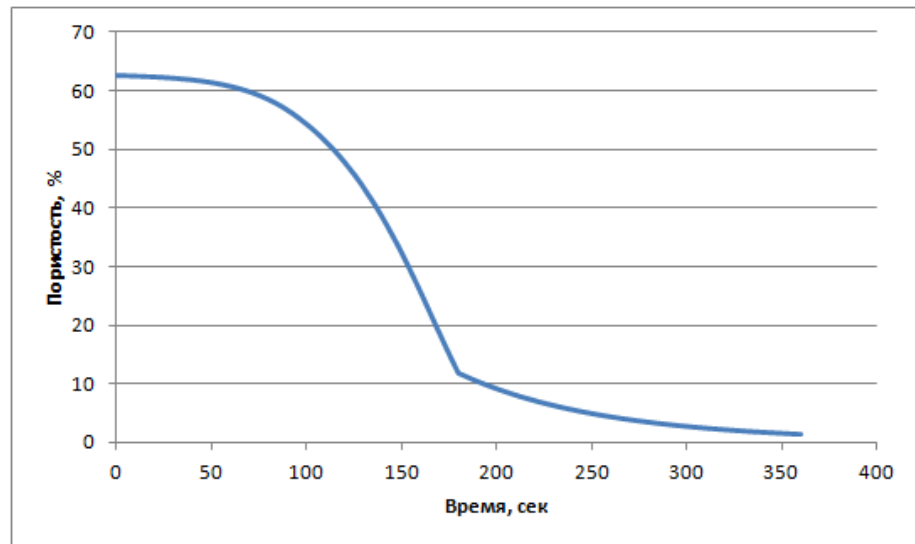


Рисунок 4.14. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al₂O₃-УНТ (50 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 2).

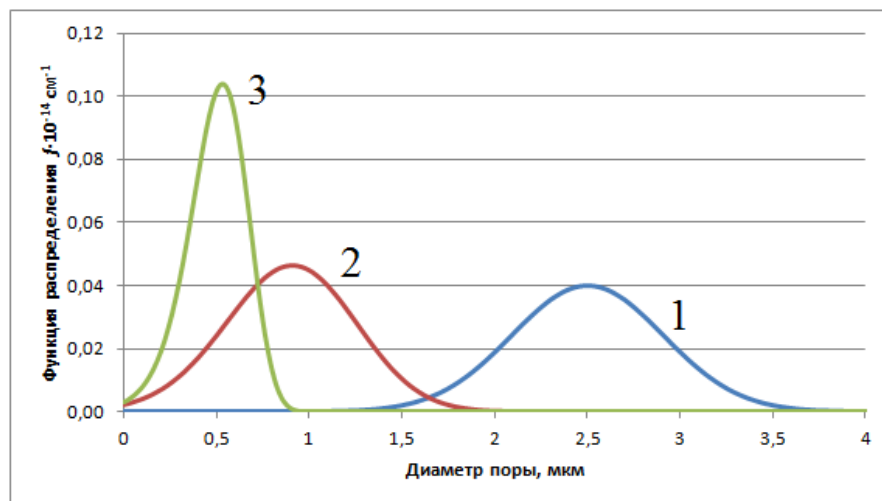


Рисунок 4.15. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al₂O₃-УНТ (50 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 2): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (50 % об. УНТ)

Режим спекания № 3:

- Нагрев до 1600 °С со скоростью 383 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	61,6	6,9	0,16
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	0,66	0,26

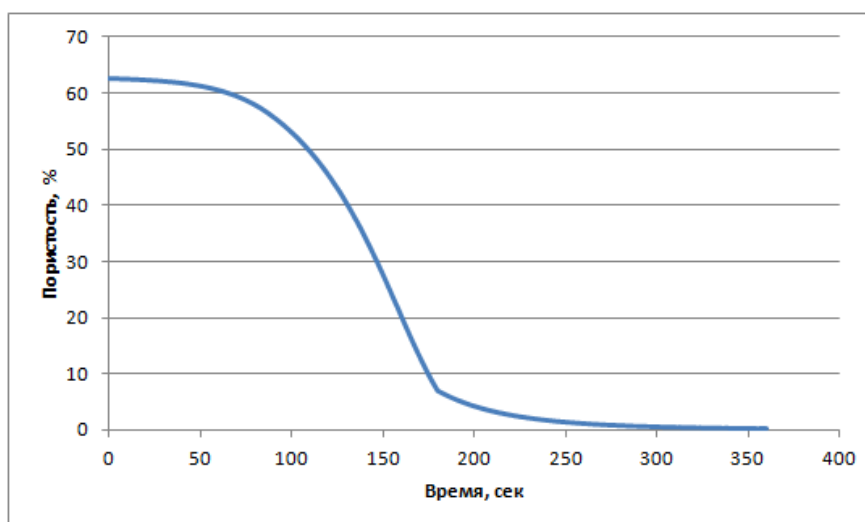


Рисунок 4.16. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (50 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 3).

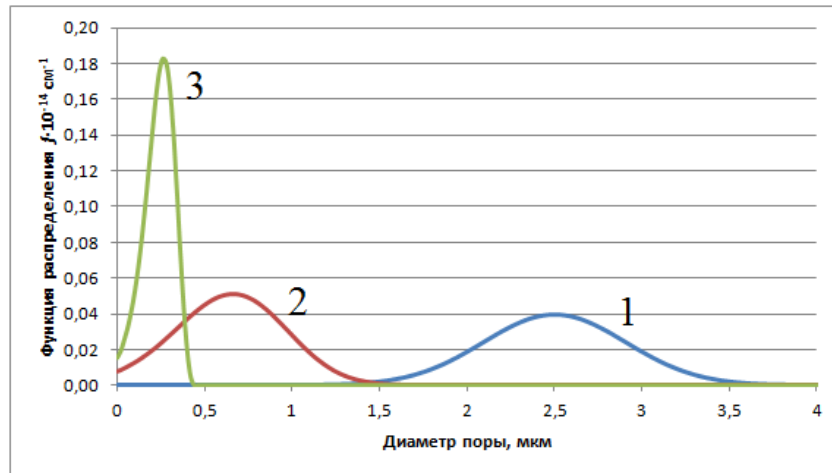


Рисунок 4.17. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (50 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 3): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (30 % об. УНТ)

Режим спекания № 4:

- Нагрев до 1500 °С со скоростью 200 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	61,0	20,5	10,28
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	1,28	0,96

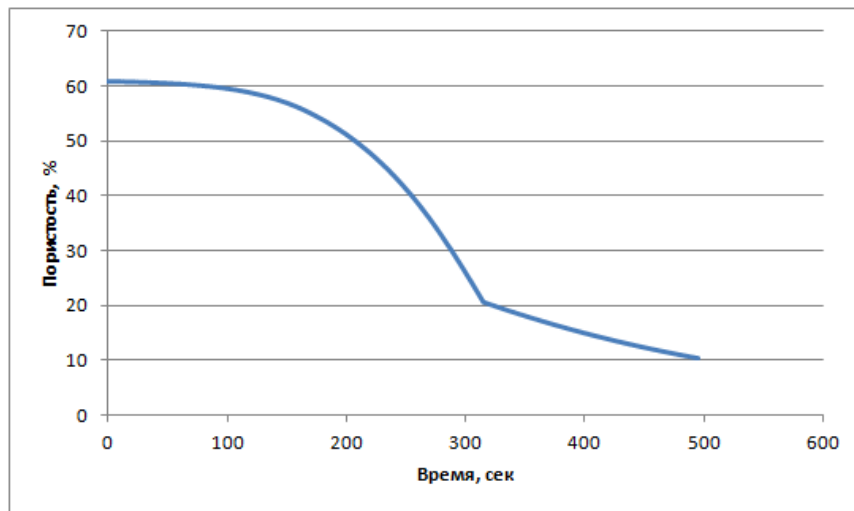


Рисунок 4.18. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 4).

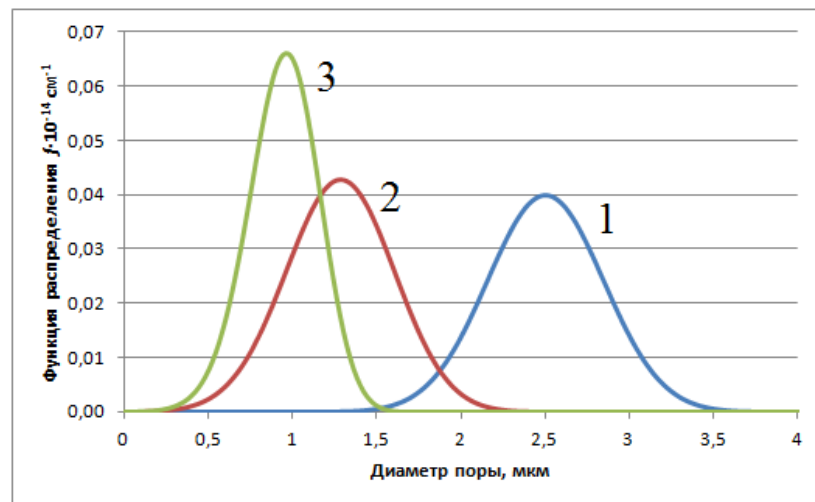


Рисунок 4.19. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 4): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (30 % об. УНТ)

Режим спекания № 5:

- Нагрев до 1550 °С со скоростью 200 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	61,0	15,13	2,43
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	1,06	0,58

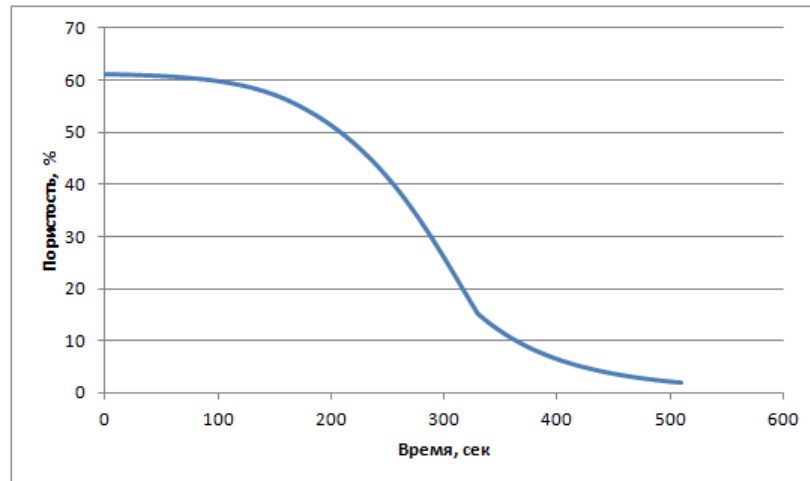


Рисунок 4.20. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 5).

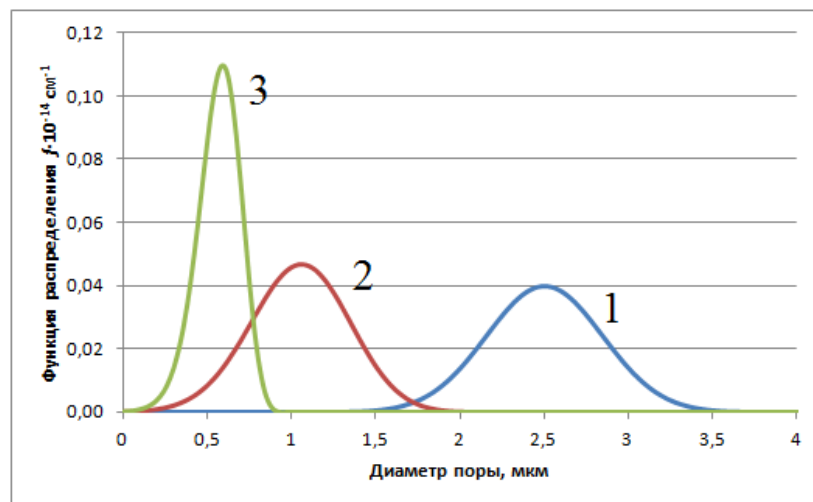


Рисунок 4.21. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 5): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (30 % об. УНТ)

Режим спекания № 6:

- Нагрев до 1600 °С со скоростью 200 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	61,0	6,9	0,15
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	0,86	0,3

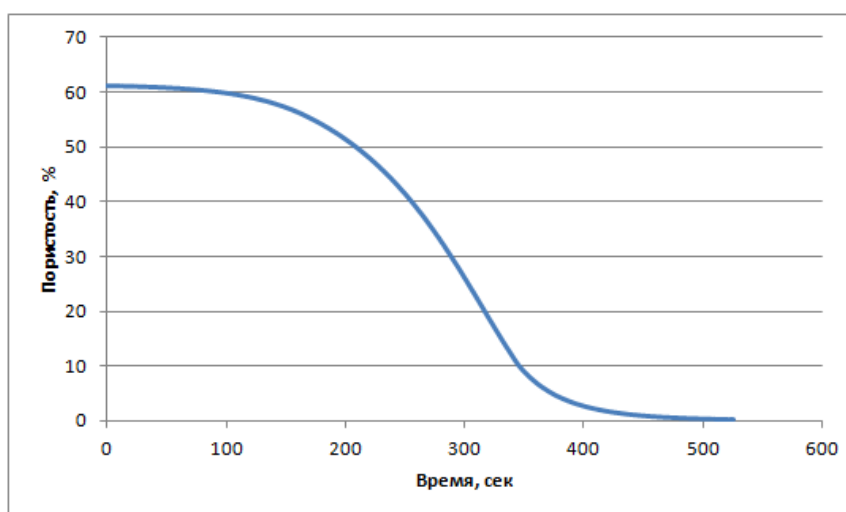


Рисунок 4.22. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 6).

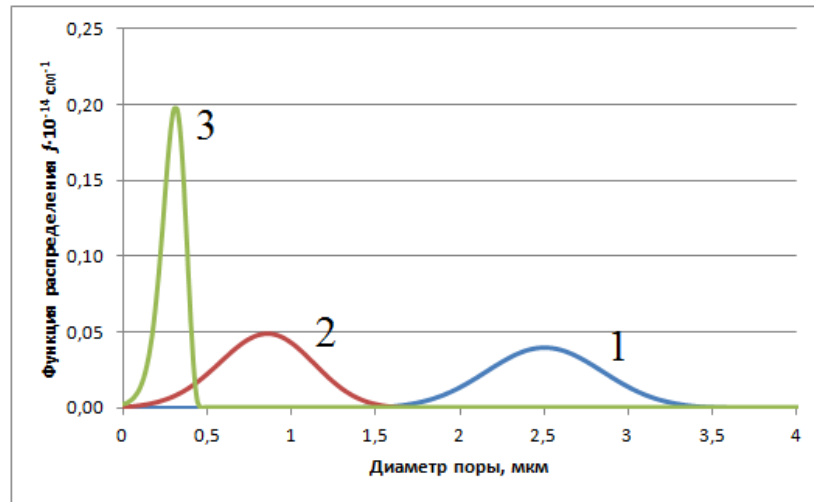


Рисунок 4.23. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 6): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (20 % об. УНТ)

Режим спекания № 7:

- Нагрев до 1500 °С со скоростью 300 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	60,3	16,7	5,85
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	1,18	0,9

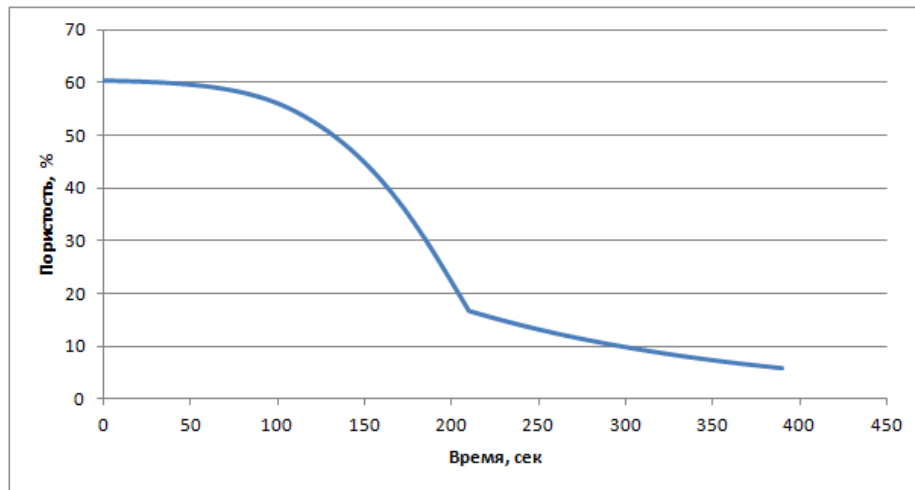


Рисунок 4.24. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al₂O₃-УНТ (20 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 7).

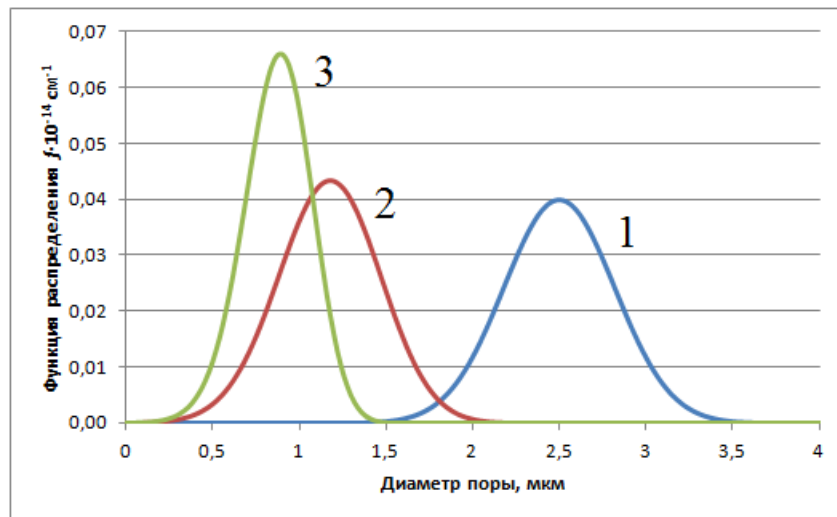


Рисунок 4.25. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al₂O₃-УНТ (20 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 7): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al₂O₃-УНТ (20 % об. УНТ)

Режим спекания № 8:

- Нагрев до 1550 °С со скоростью 300 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	60,3	10,10	1,03
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	1	0,54

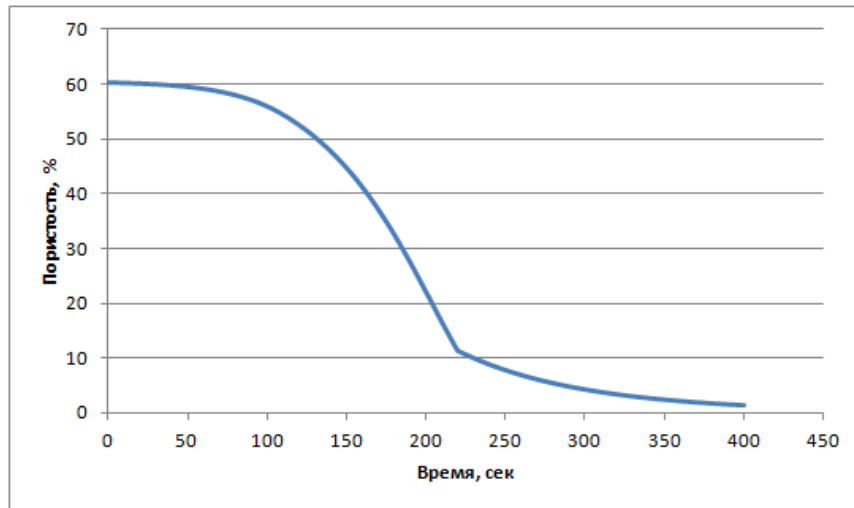


Рисунок 4.26. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 8).

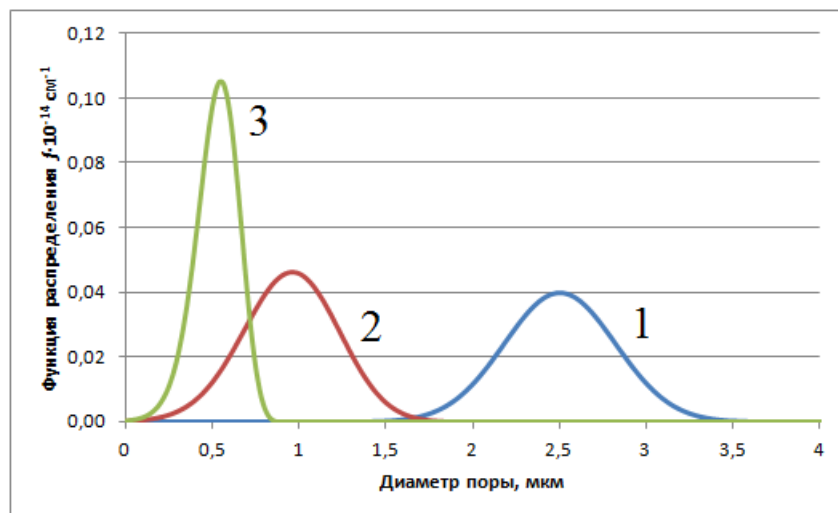


Рисунок 4.27. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -

УНТ (20 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания
(режим № 8): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Композиционный материал Al_2O_3 -УНТ (20 % об. УНТ)

Режим спекания № 9:

- Нагрев до 1600 °С со скоростью 300 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	60,3	6,88	0,1
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	0,72	0,28

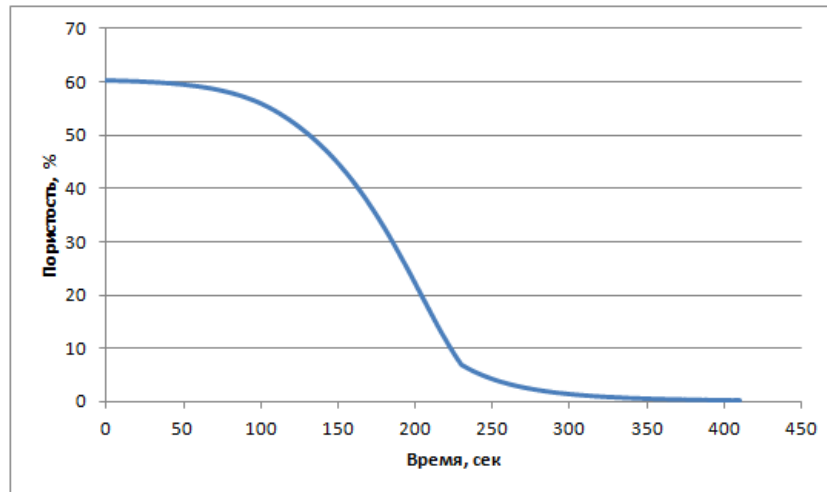


Рисунок 4.28. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20 %об. УНТ) при искровом плазменном спекании (режим № 9).

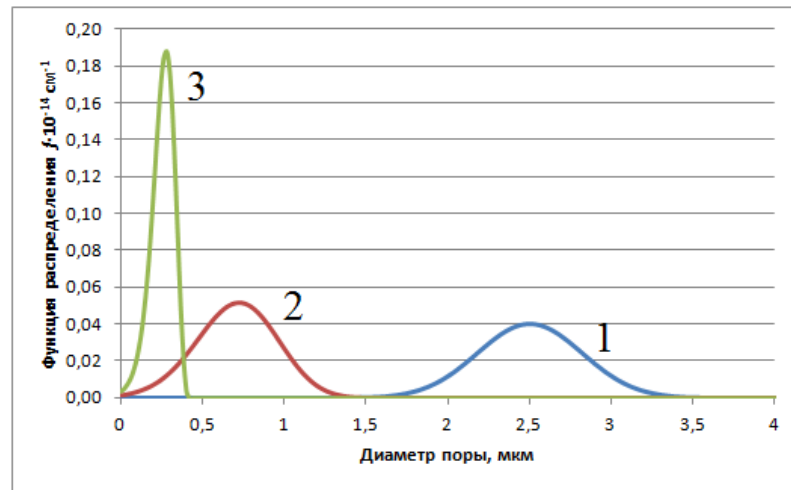


Рисунок 4.29. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20 %об. УНТ) в процессе искрового плазменного спекания (режим № 9): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Материал Al_2O_3 без УНТ

Режим спекания № 7:

- Нагрев до 1500 °С со скоростью 300 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	58,5	15,24	6,94
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	1,18	0,88

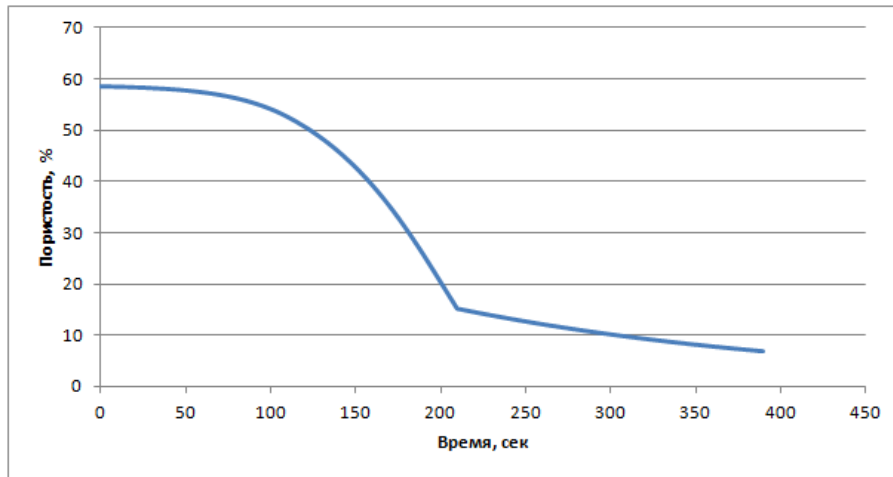


Рисунок 4.30. Результаты расчетов изменения пористости порошка Al_2O_3 без УНТ при искровом плазменном спекании (режим № 7).

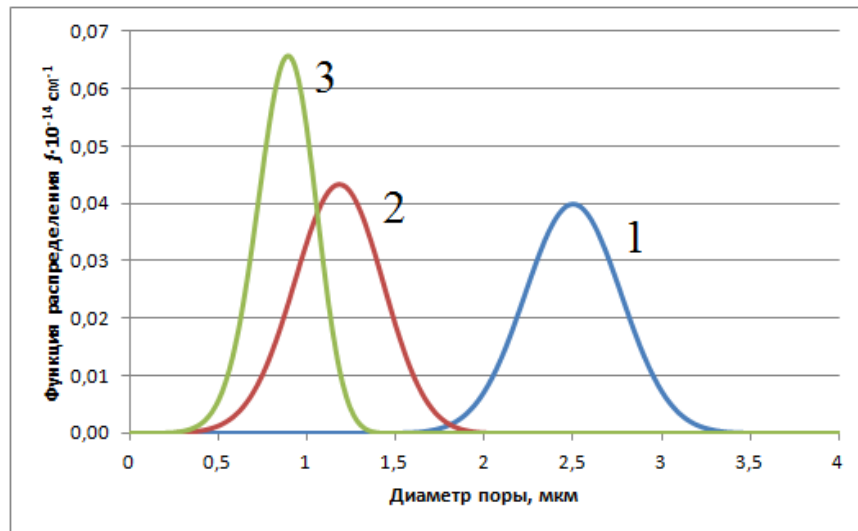


Рисунок 4.31. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости порошка Al_2O_3 без УНТ в процессе искрового плазменного спекания (режим № 7): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Материал Al₂O₃ без УНТ

Режим спекания № 2:

- Нагрев до 1550 °С со скоростью 367 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	58,5	8,88	0,85
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	0,9	0,52

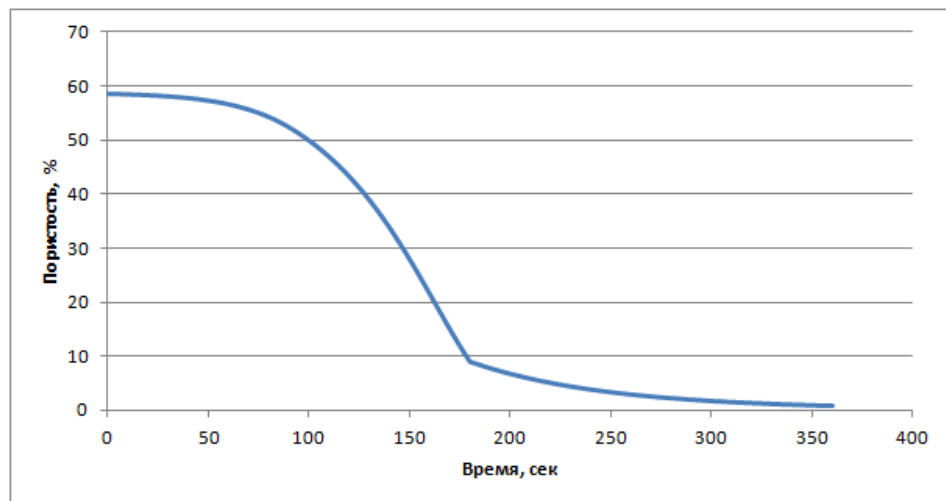


Рисунок 4.32. Результаты расчетов изменения пористости порошка Al₂O₃ без УНТ при искровом плазменном спекании (режим № 2).

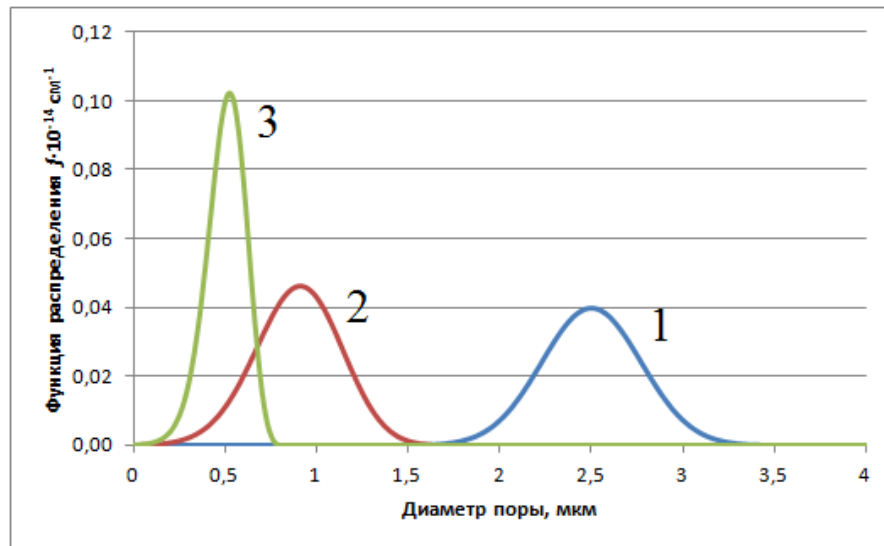


Рисунок 4.33. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости порошка Al_2O_3 без УНТ в процессе искрового плазменного спекания (режим № 2): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Материал Al_2O_3 без УНТ

Режим спекания № 6:

- Нагрев до 1600 °С со скоростью 200 °С/мин;
- Выдержка при температуре спекания – 180 сек;

	Значение до спекания	Значение после 1й стадии спекания	Значение после 2й стадии спекания
Пористость, %	58,5	8,51	0,08
Наиболее вероятный диаметр поры, мкм	2,5	0,86	0,3

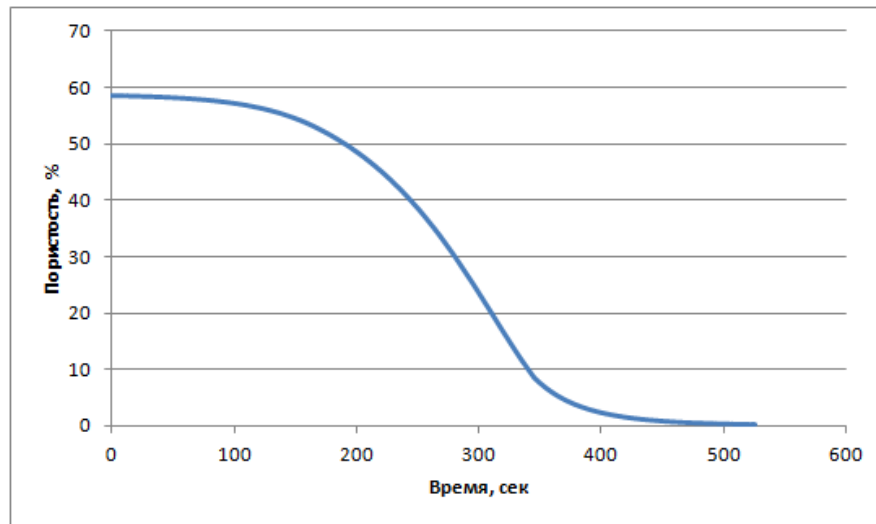


Рисунок 4.34. Результаты расчетов изменения пористости порошка Al_2O_3 без УНТ при искровом плазменном спекании (режим № 6).

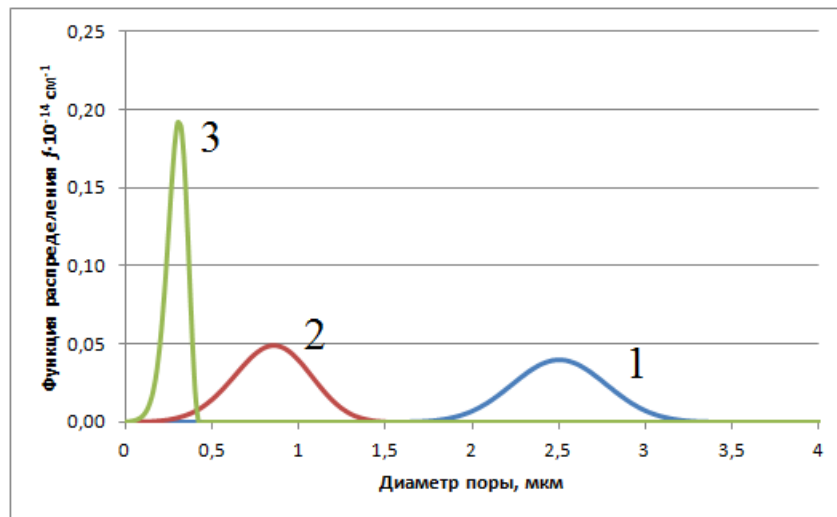


Рисунок 4.35. Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости порошка Al_2O_3 без УНТ в процессе искрового плазменного спекания (режим № 6): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 2-й стадии.

Из анализа рис. 4.12-4.35 следует, что на изменение пористости и размера поры керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ оказывают влияние следующие характеристики:

- темп нагрева порошковой прессовки;
- температура спекания;
- содержание УНТ.

4.4 Использование математической модели искрового плазменного спекания для оптимизации

Проведем численные эксперименты по режимам искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ с температурой выдержки 1600 °С. Результаты численного эксперимента для скоростей нагрева порошковой прессовки до максимальной температуры (200 °С /мин, 300 °С /мин, 383 °С /мин) представлены в табл. 4.6 и на рис. 4.36.

Таблица 4.6.

Результаты численного эксперимента по оптимизации количества УНТ в композитном порошке Al_2O_3 -УНТ для режимов искрового плазменного спекания с температурой выдержки 1600 °С.

Содержание УНТ, %об	Пористость, %		
	Скорость нагрева 200 °С /мин	Скорость нагрева 300 °С /мин	Скорость нагрева 383 °С /мин
50	0,238	0,194	0,160
45	0,213	0,177	0,146
40	0,191	0,160	0,131
35	0,170	0,144	0,119
30	0,151	0,127	0,106
25	0,134	0,114	0,095
20	0,118	0,102	0,085
15	0,105	0,094	0,077
10	0,095	0,086	0,069
5	0,087	0,081	0,064
0	0,081	0,077	0,060

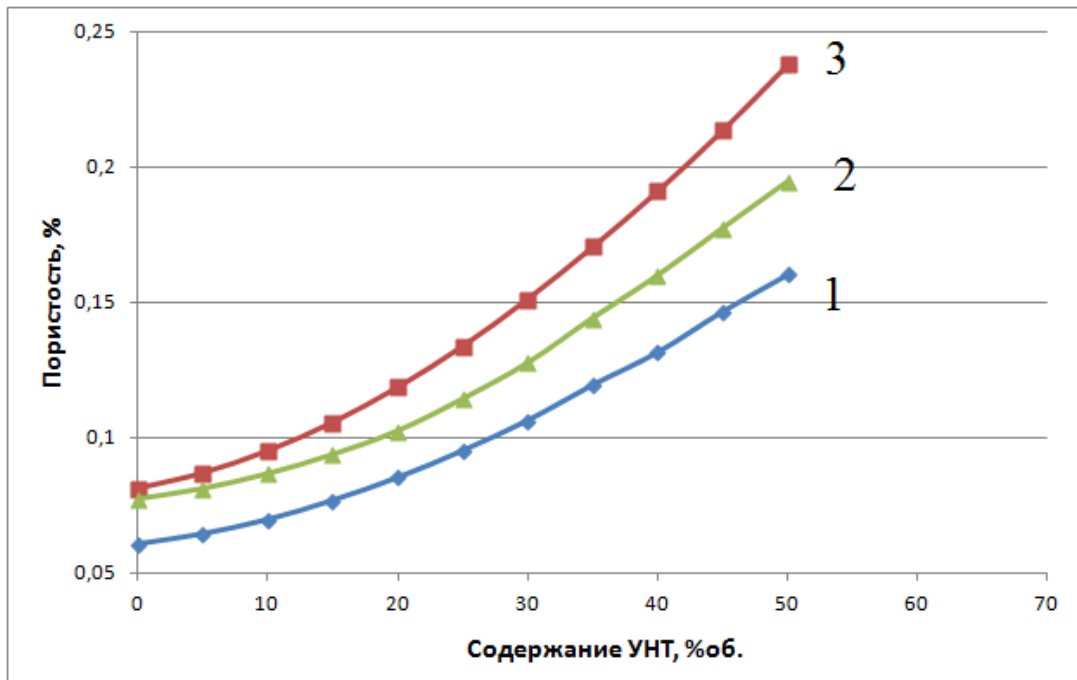


Рисунок 4.36. График изменения пористости композита Al_2O_3 -УНТ для режимов с температурой выдержки $1600\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – скорость нагрева $383\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, 2 – скорость нагрева $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, 3 – скорость нагрева $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Анализируя рис. 4.36 можно проследить влияние количества УНТ на пористость композита для режимов спекания с максимальной температурой $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение содержания УНТ негативно сказывается на величине пористости композита, пористость увеличивается при увеличении доли УНТ. Можно отметить, что увеличение скорости нагрева несколько уменьшает степень влияния УНТ на величину пористости (рис. 4.36).

Делая вывод об оптимальном содержании УНТ в композите можно сказать:

- для режима со скоростью нагрева $383\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и максимальной температурой $1600\text{ }^\circ\text{C}$ нулевую пористость (менее $0,1\%$) можно получить при искровом плазменном спекании композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ до 30% ;
- для режима со скоростью нагрева $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и максимальной температурой $1600\text{ }^\circ\text{C}$ нулевую пористость (менее $0,1\%$) можно

получить при искровом плазменном спекании композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ до 20 %;

- для режима со скоростью нагрева $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и максимальной температурой $1600\text{ }^\circ\text{C}$ нулевую пористость (менее 0,1 %) можно получить при искровом плазменном спекании композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ до 15 %;

4.5 Выводы по главе 4

1. Разработана математическая модель описания процесса искрового плазменного спекания, в основе которой лежит уравнение изменения пористости прессовки композитного порошка Al_2O_3 -УНТ. Модель отражает изменение во времени функции распределения пор порошковой прессовки по размерам.

2. Приведен анализ зависимости скорости уменьшения поры на первой и второй стадии искрового плазменного спекания. Выявлено, что для стадии нагрева порошка композита Al_2O_3 -УНТ движущей силой процесса уменьшения пористости является темп нагрева, при этом степень отклонения системы от состояния равновесия задается с помощью кинетической константы. Для первой стадии произведен учет зависимости скорости изменения размера поры от количества УНТ в объеме композита, текущего размера поры и текущей температуры камеры печи. Определено, что для стадии температурной выдержки движущей силой процесса уменьшения пористости является разность между температурой выдержки и температурой изменения скорости усадки композита Al_2O_3 -УНТ. Через кинетическую константу произведен учет степени отклонения системы от состояния равновесия. Установлено, что для стадии температурной выдержки скорость уменьшения размера поры зависит от количества УНТ в объеме композита и от текущего размера поры.

3. Определены начальные и граничные условия для решения уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ. В качестве начального условия принято распределение пор по размерам, заданное согласно закону нормального распределения таким образом, чтобы текущая пористость композитной прессовки была равна начальной пористости. В качестве граничного условия выбрано правое граничное условие отсутствия пор максимального размера.

4. Разработана новая неявная разностная абсолютно схема со вторым порядком аппроксимации по времени и диаметру поры. Приведено доказательство абсолютной устойчивости разностной схемы и доказательство порядка аппроксимации. Приведено сравнение разработанной разностной схемы с существующими разностными схемами.

5. Разработан алгоритм решения уравнения математической модели описания процесса искрового плазменного спекания с помощью разработанной разностной схемы, приведены особенности решения данной разностной схемой.

6. Разработан программный комплекс из двух программ: SPS_Porosity и Genetic_Porosity. Программы позволяют производить подбор и уточнение значений кинетических констант для уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ.

7. Произведена оценка кинетических параметров уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита Al_2O_3 -УНТ. Проведена проверка адекватности полученной математической модели, ошибка модели составляет 10,6 %.

8. Проведены численные эксперименты по спеканию композитного порошка Al_2O_3 -УНТ методом искрового плазменного спекания. Установлены зависимости изменения пористости композита, изменения вида функции распределения и изменения среднего размера поры во времени.

9. Произведена оптимизация параметров искрового плазменного спекания. Установлено, что для получения беспористого (пористость менее

0,1 %) композита Al_2O_3 -УНТ необходимо производить спекание композитного порошка при температуре 1600 °С, при этом содержание УНТ должно быть менее 30 %об. для скорости нагрева 383 °С/мин, менее 20 %об. для скорости нагрева 300 °С/мин и менее 15 %об. для скорости нагрева 200 °С/мин.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3 -УНТ В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ

В главе 2 приведены результаты экспериментальных исследований по выявлению технологической схемы получения композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ до 50 %об. Разработанные стадии могут быть использованы для промышленного производства композита.

Рассмотрим варианты масштабирования производства композиционного материала Al_2O_3 -УНТ с использованием технологии спекания в вакууме и искрового плазменного спекания.

Основываясь на результатах оптимизации процесса спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ в вакууме 10^{-3} мм рт. ст., представленных в главе 3, проведем расчет материальных балансов получения композита Al_2O_3 -УНТ для содержания УНТ 5 %об. до производительности 600 т/год. Рассчитаем материальные балансы получения композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. с использованием метода искрового плазменного спекания.

5.1 Расчет материального баланса получения композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. и 30 %об. УНТ) по лабораторным данным

Рассчитаем материальные балансы количество входных и выходных веществ для каждой стадии технологической схемы получения композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об и 30 %об.

Количество исходных компонентов

Проведем расчет количества керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ и 30 %об. УНТ), которое получится для исходного количества порошка оксида алюминия (марки ГЛМК) в количестве 100 г.

Характеристики исходных компонентов:

- плотность углеродных нанотрубок – 2,0 г/см³;
- насыпная плотность углеродных нанотрубок – 0,05 г/см³
- плотность оксида алюминия- 4,0 г/см³;
- насыпная плотность оксида алюминия – 0,43 г/см³;
- исходное количество оксида алюминия – 100 г.

Компонент	Содержание УНТ 5 %об.		Содержание УНТ 30 %об.	
	Масса, г	Объем, см ³	Масса, г	Объем, см ³
УНТ	2,6316	1,3158	21,4286	10,7143
Оксид алюминия	100	25	100,0	25

Стадия диспергирования УНТ

На стадии диспергирования используется водный раствор (1 %) поливинилового спирта для ультразвуковой обработки УНТ. Рассчитаем необходимый объем водного раствора поливинилового спирта из расчета соотношения объема раствора к объему УНТ как 5 : 1 (при расчете используем насыпную плотность УНТ. Исходя из концентрации водного раствора поливинилового спирта 1 %, определим необходимый объем воды и необходимый объем поливинилового спирта.

Компонент	Содержание УНТ 5 %об.		Содержание УНТ 30 %об.	
	Масса, г	Объем, см ³	Масса, г	Объем, см ³
<u>Вход</u>				
Вода	--	260,5263	--	2121,4286
Поливиниловый спирт	--	2,6316	--	21,4286
УНТ (расчет из насыпной плотности)	2,6316	52,6316	21,4229	428,5714
УНТ (расчет из истинной)	2,6316	1,3158	21,4229	10,7143

плотности)				
<u>Выход</u>				
Суспензия УНТ	--	264,4737	--	2153,5714

Стадия гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия

Рассчитаем объем композитной суспензии на стадии гомогенизации суспензии УНТ и порошка Al_2O_3 . Учитываем объем водного раствора поливинилового спирта, объем УНТ, объем порошка оксида алюминия.

Компонент	Содержание УНТ 5 %об.		Содержание УНТ 30 %об.	
	Масса, г	Объем, см ³	Масса, г	Объем, см ³
<u>Вход</u>				
Суспензия УНТ	--	264,4737	--	2153,5714
Оксид алюминия	--	25	--	25
<u>Выход</u>				
Композитная суспензия Al_2O_3 -УНТ	--	289,4737	--	2178,5714

Стадия сушки композитной суспензии Al_2O_3 -УНТ

Рассчитаем количество компонентов для стадии сушки. Для этого примем допущение, что конечная влажность порошка составляет 5 %масс. Рассчитаем массу полученного порошка, массу испарившейся воды. Считаем, что количество поливинилового спирта для данной стадии не изменяется.

Компонент	Содержание УНТ 5 %об.		Содержание УНТ 30 %об.	
	Масса, г	Объем, см ³	Масса, г	Объем, см ³
<u>Вход</u>				
Композитная суспензия Al ₂ O ₃ -УНТ	--	289,4737	--	2178,5714
<u>Выход</u>				
Вода (испарившаяся)	254,9598	--	2113,6955	--
Порошок Al ₂ O ₃ -УНТ	111,3296	--	154,6617	--

Стадия спекания композитного порошка Al₂O₃-УНТ

При спекании порошка композита происходит испарение воды и разложение поливинилового спирта. Рассчитаем конечное количество композита Al₂O₃-УНТ после спекания.

Компонент	Содержание УНТ 5 %об.		Содержание УНТ 30 %об.	
	Масса, г	Объем, см ³	Масса, г	Объем, см ³
<u>Вход</u>				
Порошок Al ₂ O ₃ -УНТ	111,3296	--	154,6617	--
<u>Выход</u>				
Композит Al ₂ O ₃ -УНТ	102,6316	--	121,4286	--
Вода (полностью испарилась)	5,5665	--	7,7331	--
Поливиниловый спирт (полностью разложился)	3,1316	--	25,5	--

Таким образом, заключаем, что

- для получения 102,6316 г композиционного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. необходимо затратить: 100 г порошка оксида алюминия, 2,6316 г УНТ, 61,2 мл водного раствора (1 %) поливинилового спирта;
- для получения 121,4286 г композиционного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. необходимо затратить: 100 г порошка оксида алюминия, 21,4286 г УНТ, 2142,9 мл водного раствора (1 %) поливинилового спирта.

5.2 Расчет материального баланса получения композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. и 30 %об. УНТ) для промышленного производства мощностью 600 т/год

При расчете материального баланса для промышленного производства композита Al_2O_3 -УНТ примем следующее:

- Размер композитных плиток – 300×300×15 мм (спекание в вакууме композита с содержанием УНТ 5 %об.);
- Размер композитных дисков – 300×15 мм (искровое плазменное спекание композита с содержанием УНТ 30 %об.);
- Плотность композита с содержанием 5 %об. УНТ – 3,83 г/см³;
- Плотность композита с содержанием 30 %об. УНТ – 3,86 г/см³;
- Общая мощность производства- 600 т/год;

Свойство	Значение	
	Плитка Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ)	Диск Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ)
Габариты, мм×мм×мм	300×300×15	300×15
Объем, м ³	0,00135	0,00106

Масса, кг	5,13	4,09
-----------	------	------

Исходя из заданной годовой производительности 600 т/год (~151,8 кг/ч при 247 рабочих днях по 2 8-ми часовые смены), рассчитаем необходимое количество композитных плиток и дисков.

Свойство	Значение	
	Плитка Al ₂ O ₃ -УНТ (5 %об. УНТ)	Диск Al ₂ O ₃ -УНТ (30 %об. УНТ)
Производительность, шт/ч	29,595	37,115

Рассчитаем исходное количество компонентов (УНТ и оксид алюминия) для производства плиток композита Al₂O₃-УНТ (5 %об. УНТ) с производительностью 29,595 шт/ч и дисков композита Al₂O₃-УНТ (30 %об. УНТ) с производительностью 37,115 шт/ч.

	Значение	
	Плитки Al ₂ O ₃ -УНТ (5 %об. УНТ)	Диски Al ₂ O ₃ -УНТ (30 %об. УНТ)
Композит Al ₂ O ₃ -УНТ, м ³ /ч	0,04	0,0393
Композит Al ₂ O ₃ -УНТ, кг/ч	151,82	151,82
Расход УНТ, кг/ч	3,9953	23,5996
Расход оксида алюминия, кг/ч	147,74	124,9

Стадия диспергирования УНТ

Рассчитаем материальный баланс для стадии диспергирования УНТ с расходом УНТ 7,965 кг/ч и 52,152 кг/ч.

Компонент	Расход для плиток Al ₂ O ₃ -УНТ (5 %об. УНТ)		Расход для дисков Al ₂ O ₃ -УНТ (30 %об. УНТ)	
	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч
<u>Вход</u>				
Вода	--	0,385		2,65
Поливиниловый спирт	--	0,00389		0,0268
УНТ (расчет из насыпной плотности)	3,89	0,0778	26,77	0,5354
УНТ (расчет из истинной плотности)	3,89	0,0019	26,77	0,0134
<u>Выход</u>				
Суспензия УНТ	--	0,391		2,69

Стадия гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия

Рассчитаем материальный баланс стадии гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия.

Компонент	Расход для плиток Al ₂ O ₃ -УНТ (5 %об. УНТ)		Расход для дисков Al ₂ O ₃ -УНТ (30 %об. УНТ)	
	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч
<u>Вход</u>				
Суспензия УНТ	--	0,391	--	2,69
Оксид алюминия	147,74	0,037	124,9	0,031

<u>Выход</u>				
Композитная суспензия Al_2O_3 -УНТ	--	0,428	--	2,72

Стадия сушки композитной суспензии Al_2O_3 -УНТ

Рассчитаем материальный баланс для стадии сушки композитной суспензии Al_2O_3 -УНТ. Принимаем допущение, что влажность полученного порошка составляет 5 %масс., а количество поливинилового спирта для данной стадии не изменяется.

Компонент	Расход для плиток Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ).		Расход для дисков Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ)	
	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч
<u>Вход</u>				
Композитная суспензия Al_2O_3 -УНТ	--	0,428	--	2,72
<u>Выход</u>				
Вода (испарившаяся)	376,7	--	2640,5	--
Порошок Al_2O_3 -УНТ	164,5	--	193,2	--

Стадия спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ

Рассчитаем материальный баланс спекания в вакууме плиток композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ) и материальный баланс искрового плазменного спекания дисков композита Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ). При спекании происходит испарение воды и разложение поливинилового спирта.

Компонент	Расход для плиток Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ)..		Расход для дисков Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ)	
	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч
<u>Вход</u>				
Порошок Al_2O_3 -УНТ	164,5	--	193,2	--
<u>Выход</u>				
Вода (полностью испарилась)	8,22		9,66	
Поливиниловый спирт (полностью разложился)	4,63	0,00389	31,855	0,0268
Композит Al_2O_3 -УНТ	151,6	0,0389	151,7	0,0446

Таким образом, для промышленного производства плиток композитного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. и производительностью 600 т/год (151,6 кг/ч) необходимо обеспечить расход исходного порошка оксида алюминия в количестве 147,7 кг/ч, расход УНТ в количестве 3,89 кг/ч, расход воды в количестве 0,385 м³/ч, расход поливинилового спирта количестве 0,00389 м³/ч.

Производство дисков композитного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. и производительностью 600 т/год (151,7 кг/ч)

требует обеспечения расхода исходного порошка оксида алюминия в количестве 124,9 кг/ч, расход УНТ в количестве 26,77 кг/ч, расход воды в количестве 2,65 м³/ч, расход поливинилового спирта в количестве 0,0268 м³/ч

5.3 Подбор оборудования для организации производства композитного материала Al₂O₃-УНТ с производительностью 600 тонн в год

Для организации промышленного производства композита Al₂O₃-УНТ с содержанием УНТ 5 %об. необходимо осуществить подбор следующего оборудования:

- Стадия диспергирования УНТ – ультразвуковой диспергатор с производительностью не менее 0,4 м³/час (400 л/час);
- Стадия гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия – смеситель с производительностью не менее 0,43 м³/час (430 л/час);
- Стадия сушки и гранулирования композитной суспензии Al₂O₃-УНТ – установка распылительной сушки с производительностью не менее 165 кг/час;
- Стадия спекания прессовки композитного порошка в вакууме – печь с возможностью спекания в вакууме деталей размером не менее 400×400×15 мм. Производительность печи (или нескольких печей) должна быть не менее 0,04 м³/час (40 л/час).

Для организации промышленного производства композита Al₂O₃-УНТ с содержанием УНТ 30 %об. необходимо осуществить подбор следующего оборудования:

- Стадия диспергирования УНТ – ультразвуковой диспергатор с производительностью не менее 2,7 м³/час (2700 л/час);

- Стадия гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия – смеситель с производительностью не менее 2,73 м³/час (2730 л/час);
- Стадия сушки и гранулирования композитной суспензии Al₂O₃-УНТ – установка распылительной сушки с производительностью не менее 194 кг/час;
- Стадия искрового плазменного спекания прессовки композитного порошка– установка искрового плазменного спекания с возможностью спекания дисков с диаметром не менее 300 см. Производительность установки (или нескольких установок) должна быть не менее 0,045 м³/час (45 л/час).

Подбор аппаратуры производится из условия возможности работы с нанодисперсными системами с заданной производительностью. При невозможности подбора одного аппарата для обеспечения заданной производительности возможно использование нескольких аппаратов меньшей производительности, работающих в параллельном режиме.

Диспергирование УНТ

Для стадии диспергирования УНТ в водном растворе (1 %) поливинилового спирта используем промышленный ультразвуковой технологический комплекс «И100-35». Обеспечение необходимой производительности (400 л/час и 2700 л/час) достигаем за счет параллельного использования нескольких установок. Эффективность диспергирования повышаем за счет увеличения продолжительности стадии до 2 часов и соответственного увеличения количества необходимых установок диспергирования в 2 раза.

Оборудование для стадии диспергирования УНТ

Ультразвуковой технологический комплекс «И100-35»	Потребляемая мощность – 10 кВт Мощность ультразвукового воздействия 4 кВт Рабочая частота акустической системы – 22 кГц Производительность до 100 л/час
Ультразвуковой диспергатор «УЗГ-01.10»	Потребляемая мощность – 1 кВт Мощность ультразвукового воздействия 4 кВт Рабочая частота акустической системы – 20 кГц Производительность до 360 л/час

Для проведения диспергирования УНТ используем 8 установок «И100-35» с производительностью 100 л/час. Это позволяет обеспечить необходимое количество суспензии для последующего получения 0,64 м³ композита Al₂O₃-УНТ с содержанием УНТ 5 %об.

Для получения композита Al₂O₃-УНТ с содержанием УНТ 30 %об. используем 16 установок «УЗГ-01.10», которые позволяют получить 43200 литров суспензии УНТ за одну 16-ти часовую смену.

Стадия гомогенизации суспензии УНТ и порошка Al₂O₃

Для гомогенизации смеси УНТ и оксида алюминия используем промышленные гомогенизаторы с объемами 100-200 литров, которые были выбраны в соответствии с объемами и производительностью аппаратов стадии диспергирования УНТ. Продолжительность стадии гомогенизации устанавливаем как 2 часа.

Оборудование для стадии гомогенизации

Промышленный гомогенизатор «STAY-4»	Мощность, 4 кВт Скорость вращения элементов 2900 об./мин Производительность до 200 л
-------------------------------------	--

Промышленный гомогенизатор «STAY-7.7»	Мощность, 7,7 кВт Скорость вращения элементов 2900 об./мин Производительность до 400 л
---	--

При продолжительности стадии гомогенизации в 2 часа 5 установок «STAY-4» обеспечивают необходимую производительность композитной суспензии 430 л/час для производства композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об.

В свою очередь производительность 2730 л/час для производства композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. обеспечивается использованием 14-ти установок «STAY-7.7» с продолжительностью гомогенизации 2 часа.

Стадия сушки композитной суспензии

Суспензию композита сушим с помощью промышленной установки распылительной сушки. На вход установки подаем композитную суспензию со скоростью 430 л/час для производства композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. и 2730 л/час для производства композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. Температуру сушки выбираем не более чем 300 °С.

Оборудование для стадии сушки

Высокоскоростная распылительная сушилка «AMDR-200» с центробежным распылителем	Температура на входе 140-350 °С Температура на выходе 80-90 °С Допустимое содержание воды в исходной суспензии 40-90% Производительность 200 кг/час Остаточная влажность порошка $\leq 5\%$
--	--

Выбранная модель распылительной сушилки «AMDR-200» обеспечивает требуемую производительность по порошку 165 и 194 кг/час. Влажность композитного порошка не превышает 5%, что соответствует влажности композитного порошка, получаемого в лабораторных условиях. Температура сушки с использованием промышленной установки распылительной сушки выше, температуры сушки для лабораторных условий. Требуется проведение контроля за температурой сушки в промышленном аппарате с целью ее ограничения до 300 °С.

Для обеспечения содержания воды в композитной суспензии не более 90% введем стадию выпаривания композитной суспензии для производства композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30%об. Выпаривание будем производить до стадии сушки на вакуум-выпарной установке Wiegand-8000 с производительностью до 8000 кг воды в час.

Оборудование для стадии выпаривания

Вакуум-выпарная установка Wiegand-8000	Производительность по испаренной влаге до 8000 кг/час
--	---

Из расчета, что расход воды для получения композитной суспензии составляет 2650 л/час, имеем необходимость в выпаривании 1012 литров воды в час для получения композитной суспензии с содержанием воды 60%.

Стадия спекания композитного порошка

Стадия спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ проходит в 2 этапа: стадия нагрева (стадия спекания) и стадия охлаждения печи. Общая длительность данных этапов составляет около 16ти часов. Соответственно, для обеспечения необходимой дневной производительности композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. в 0,04 м³/час при двух 8-ти часовых рабочих сменах имеем 1 цикл проведения процесса спекания в вакууме в

день и общий дневной объем композита Al_2O_3 -УНТ после стадии спекания – $0,64 \text{ м}^3$.

Сделаем допущения о том, что объем футеровки для спекания композитных прессовок в вакууме соотносится с полезным объемом композита в соотношении 4 : 1, а общий объем печи должен быть не менее чем в 2 раза больше общего объема футеровки и объема полезной нагрузки. Отсюда получаем, что для проведения спекания в вакууме требуется одна или несколько высокотемпературных печей с общей вместительностью $6,4 \text{ м}^3$ при загрузке $3,2 \text{ м}^3$.

Для искрового плазменного спекания композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 30 %об. производительность за две 8-ми часовые рабочие смены должна составлять $0,72 \text{ м}^3$. (~680 дисков). Рабочий цикл искрового плазменного спекания рассчитываем по температурному режиму: нагрев до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ за 3 минуты, температурная выдержка – 3 минуты, охлаждение установки – 30 минут. Соответственно, полный цикл производства одного диска составляет около 40 минут. Для увеличения производительности выбираем промышленную установку искрового плазменного спекания с возможностью охлаждения материала в отдельной камере. Соответственно, имеем цикл спекания в 6 минут, что позволяет полагать, что за 16-ти часовую рабочую смену одна установка искрового плазменного спекания может произвести 160 дисков. Следовательно, понадобится 5 таких установок.

Оборудование для стадии спекания

Спекание в вакууме Al_2O_3 -УНТ 5 %об. УНТ	Высокотемпературная печь «VSC-9912»
	Максимальная температура - $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ Мощность нагрева – 350 кВт Степень вакуума 10^{-2} - 10^{-5} мм рт. ст. Потребление воды $13 \text{ м}^3/\text{час}$ Объем полезной загрузки до 900 литров
Искровое плазменное	Установка искровой плазмы

спекание	FCT Systeme GmbH «ННР D 400»
Al ₂ O ₃ -УНТ 30 %об. УНТ	Давление в камере до 4000кН Мощность нагрева до 400 кВт Максимальный диаметр дисков – 500 мм

Для проведения спекания в вакууме композита Al₂O₃-УНТ с содержанием УНТ 5 %об. используем 4 высокотемпературные печи «VSC-9912» (ООО «ЭРСТВАК», Россия) с рабочим циклом в 16 часов и выходом продукта 0,64 м³, и 5 установок «ННР D 400» (FCT Systeme GmbH, Германия) для спекания в искровой плазме композита Al₂O₃-УНТ с содержанием УНТ 30 %об с производительностью 160 дисков на каждой установке за 16-ти часовую смену.

5.4 Построение технологической схемы получения керамоматричного композита Al₂O₃-УНТ в программном пакете Honeywell Unisim Design

Для построения технологической схемы промышленного производства керамоматричного композита Al₂O₃-УНТ был использован программный пакет Honeywell UniSim Design (v.3.9). Данный продукт компании Honeywell предоставляет возможность проектирования промышленных технологических схем, подбора аппаратов, проведения расчетов материальных балансов для каждого из используемых аппаратов и всей схемы в целом.

Для построения технологической схемы выделим основные типы оборудования, используемого в производстве композита Al₂O₃-УНТ, и найдем соответствия среди аппаратов, представленных в программном пакете Unisim Design.

Стадия производства композита Al ₂ O ₃ -УНТ	Тип аппарата, используемый в технологической схеме	Тип аппарата в программном пакете Unisim Design
---	--	---

	производства композита Al_2O_3 -УНТ	
Диспергирование УНТ	Ультразвуковой диспергатор	Смеситель
Гомогенизация суспензии УНТ и порошка оксида алюминия	Смеситель	Гомогенизатор
Сушка композитной суспензии	Сушильная установка	Сепаратор
Спекание композитного порошка	Электропечь	Электропечь
	Установка искрового плазменного спекания	Электропечь

Выбранные аппараты были размещены в рабочей среде программного пакета UniSim Design и соединены между собой в порядке производственных стадий. Затем были созданы потоки компонентов технологической схемы: Al_2O_3 (поток оксида алюминия), CNT (поток углеродных нанотрубок), PVA (поток поливинилового спирта), H_2O (поток воды). Для учета свойств компонентов был подключен встроенный пакет свойств веществ, используемых в качестве компонентов. При закреплении потока к аппарату для аппарата задавались входные параметры: входные потоки компонентов, соотношения компонентов, температура и давление в аппарате (рис. 5.1).

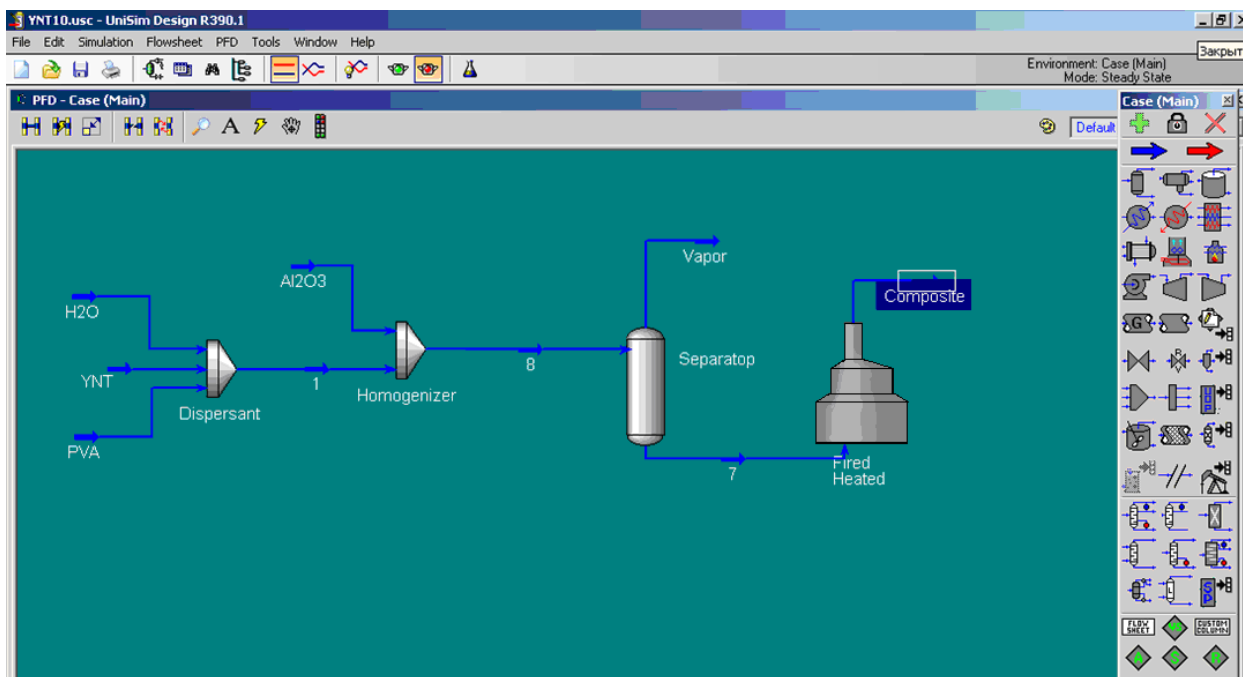


Рисунок 5.1. Технологическая схема производства керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ, спроектированная в программном пакете Unisim Design.

Потоки PVA, YNT и H₂O входят в диспергатор, на выходе из диспергатора получаем смесь входных потоков (поток 1). Затем поток 1 и поток Al₂O₃ подаются на вход в гомогенизатор, где происходит смешение жидкого и твердого компонентов. На выходе получаем композиционный порошок (поток 8), который подается в сепаратор, где испаряется вода и выходит с потоком Vapor, а остаточная смесь (поток 7) подается в печь для спекания. В потоке Composite получаем готовый композит после спекания.

Для производства двух вариантов композита Al_2O_3 -УНТ в программном пакете Unisim Design были спроектированы 2 технологические схемы:

- технологическая схема (схема № 1) производства керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. (спекание в вакууме при температуре 1700 °С);
- технологическая схема (схема № 2) производства керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ

30 %об. (искровое плазменное спекание при температуре 1600 °С);

Результаты расчета материального баланса по технологической схеме получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ, спроектированной программном пакете Unisim Design:

- *Технологическая схема № 1:*
 - Входные потоки:
 - Оксид алюминия – 148 кг/ч
 - УНТ – 4 кг/ч
 - Поливиниловый спирт – 0,004 м³/ч
 - Вода – 0,39 м³/ч
 - Выходной поток
 - Композит Al_2O_3 -УНТ (5 %об УНТ) – 152,3 м³/ч
- *Технологическая схема № 2:*
 - Входные потоки:
 - Оксид алюминия – 125 кг/ч
 - УНТ – 23,6 кг/ч
 - Поливиниловый спирт – 0,027 м³/ч
 - Вода – 2,7 м³/ч
 - Выходной поток
 - Композит Al_2O_3 -УНТ (30 %об УНТ) – 153,1 м³/ч

5.5 Выводы по главе 5

1. Произведен расчет материального баланса стадий производства композитного материала Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об и 30 %об. с выходной мощностью 600 т/год.

2. На основании расчета материального баланса производства композита произведена оценка необходимой производительности оборудования для каждой стадии технологической схемы производства композита. Предложены варианты ультразвуковых диспергаторов, смесителей, гомогенизаторов, установок распылительной сушки, установок изостатического прессования и печей с возможностью спекания в вакууме.

3. Используя программное обеспечение пакета Honeywell Unisim Design разработаны две технологические схемы процесса получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ: для композита с содержанием УНТ 5 %об., который спекается в вакууме, и для композита с содержанием 30 %об., который спекается по технологии искрового плазменного спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе экспериментальных исследований определены оптимальные условия для стадий диспергирования УНТ, гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия, сушки и гранулирования.

2. Для спекания в вакууме керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об.) определены:

- оптимальное содержание УНТ – 3 %об. и оптимальный режим спекания выдержка 3 часа при 1470 °С и выдержка 4 часа при 1700 °С.
- осуществлен подбор температурных режимов спекания в вакууме для корундового материала без УНТ (выдержка 2 часа при 1550 °С и выдержка 3 часа при 1700 °С).

3. Полученный спеканием в вакууме композит Al_2O_3 -УНТ (3 %об. УНТ) обладает свойствами: прочность на изгиб 470 МПа, микротвердость 20,2 ГПа, трещиностойкость $4,21 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, пористость $< 0,1 \%$

4. Для искрового плазменного спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) определены оптимальные условия режима спекания: скорость нагрева более 200 °С/мин, температура спекания 1600 °С.

5. Полученный искровым спеканием керамоматричный композит Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) обладает свойствами: пористость $< 0,1 \%$, микротвердость 19,4-19,6 МПа, прочностью на изгиб при 20 %об. УНТ – 520 МПа, при 30%об. УНТ – 550 МПа, при 50%об. УНТ – 630 МПа, трещиностойкость с увеличением доли УНТ достигает значения $7,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

6. На основе аппарата нейросетевого моделирования разработана математическая модель спекания в вакууме композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ). Выявлены зависимости водопоглощения, открытой пористости, плотности и прочности на изгиб от времени нагрева, длительности промежуточных выдержек и количества УНТ. Найдено оптимальное содержание УНТ – 5 %об. и определен оптимальный режим спекания композита с получением прочности на изгиб 497 МПа.

7. Разработана математическая модель описания процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об.) на основе применения уравнения баланса числа пор по размерам (уравнение в частных производных 1-го порядка), учитывающее физико-химическую сущность всех происходящих явлений на стадиях нагрева и выдержки

8. Для аппроксимации уравнения изменения числа пор по размерам в процессе искрового плазменного спекания впервые создана абсолютно устойчивая разностная схема, аппроксимирующая уравнение со вторым порядком по времени и со вторым порядком по координате (размеру поры).

9. На основе вычислительного эксперимента по искровому плазменному спеканию керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (20-50%об. УНТ) установлены зависимости изменения пористости композита, изменения характера функции распределения пор по размерам и среднего размера поры во времени в процессе искрового плазменного спекания. Показано, что для получения беспористого композита Al_2O_3 -УНТ спекание необходимо проводить при максимальной температуре 1600 °С и при скорости нагрева 383 °С/мин содержание УНТ не должно превышать 30 %об., при нагреве 300 °С/мин не превышать 20 %об. и при нагреве 200 °С/мин не превышать 15 %об.

10. Проведен расчет материальных балансов стадий технологической схемы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ) со спеканием в вакууме и композита с содержанием 30 %об. УНТ для искрового плазменного спекания с производительностью 600 т/год. Предложены варианты инженерного оформления технологических схем (диспергаторы, гомогенизаторы, смесители, сушилки, печи для спекания в вакууме, установки искрового плазменного спекания).

11. На основе использования прикладного пакета Honeywell Unisim Design разработаны две технологические схемы процесса получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ: со спеканием в вакууме для

композита с содержанием УНТ 5 %об., по технологии искрового плазменного спекания для композита с содержанием УНТ 30 %об.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сажин В.Б. Основы материаловедения. М.: Теис, 2005. 155 с.
2. Зборщик А.М. Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии». Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. 253 с.
3. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. М.: Радиотехника, 2001. 193 с.
4. Москвичев В.В. Трещиностойкость и механические свойства конструкционных материалов. Новосибирск: Наука, 2002. 335 с.
5. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. М.: Химия, 1980. 472 с.
6. Chawla K.K. Processing of ceramic matrix composites // Ceramic Matrix Composites. Springer US, 2003. P. 424.
7. Matthews F.L., Rawlings R.D. Composite materials: engineering and science. Woodhead Publishing, 1999. P. 480.
8. Bunsell A.R., Berger M.H., Kelly A. Fine ceramic fibers. Marcel Dekker, New York, Basel, 1999. P. 225.
9. DiCarlo J.A. Fibers for structurally reliable metal and ceramic composites // JOM, 1985. Volume 37. Issue 6. pp. 44-49.
10. Crivelli-Visconti I., Cooper G.A. Mechanical properties of a new carbon fibre material // Nature, 1969. Volume 221. pp.754-755.
11. Evans A.G., Zok F.W. The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites // Journal of Materials Science, 1994. Volume 29. Issue 15. pp. 3857-3896.
12. Baughman R.H., Zakhidov A.A., Heer W.A., Carbon Nanotubes – The Route Toward Applications // Science, 2002. Volume 297. pp. 787-792.
13. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load / M-F. Yu [et al.]. Science, 2000. Volume 287. Issue 5453. pp. 637-640.

14. A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes / Y-T. Jang [et al.]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004. Volume 99. Issue 1. pp. 118-122.

15. Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes / J.E. Riggs [et al.]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. Volume 104. Issue 30. pp. 7071-7076.

16. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.

17. Cho J., Воссачини A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes // *Journal of Materials Science*, 2009. Volume 44. Issue 8. pp. 1934-1951.

18. Faber K.T., Evans A.G. Crack deflection processes I. Theory // *Acta Metallurgica*, 1983. Volume 31. Issue 4. pp. 565-576.

19. Синтез и теоретическое исследование упругих и электростатических свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок / О.Е. Глухова [и др.]. *Физика твердого тела*, 2010. № 6. Т. 52 С. 1240-1244.

20. SiO-coating of carbon nanotubes at room temperature / T. Seeger [и др.]. *Chemical Physics Letters*, 2001. Volume 339. Issue 1. pp. 41-46.

21. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: АН СССР, 1947. 238 с.

22. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 160 с.

23. Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite / D. Jiang [et al.]. *Scripta Materialia*, 2007. Volume 56. Issue 11. pp. 959-962.

24. Сяменчик Т.А., Матренин С.В. Исследование нанодисперсных порошков и полученных из них материалов методом искрового плазменного спекания // *Новые материалы. Создание, структура, свойства*, 2013: С. 176-185.

25. Прочная и особо прочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония / Е.С. Лукин [и др.]. Стекло и керамика, 2003. № 9.

26. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components / H. Ohnabe [et al.]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999. Volume 30. Issue 4. pp. 489-496.

27. Garnier J. Advanced fiberreinforced CMC's fabricated by CVI and DIMOX™ for turbine engine applications // The Proceedings of the Yokohama International Gas Turbine Congress, 1995. pp. 22-27.

28. Kaya H. The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine // Composites science and technology, 1999. Volume 59. Issue 6. pp. 861-872.

29. Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems / A. Sommers [et al.]. Applied Thermal Engineering, 2010. Volume 30. Issue 11. pp. 1277-1291.

30. Medvedovski E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1 // Ceramics International, 2010. Volume 36. Issue 7. pp. 2103-2115.

31. Tasdemirci A., Tunusoglu G., Güden M. The effect of the interlayer on the ballistic performance of ceramic/composite armors: experimental and numerical study // International Journal of Impact Engineering, 2012. Volume 44. pp. 1-9.

32. Spark Plasma Sintering of Silicon Carbide Whiskers (SiCw) Reinforced Nanocrystalline Alumina / G. Zhan [et al.]. Journal of the American Ceramic Society, 2004. Volume 87. Issue 12. pp. 2297-2300.

33. Mechanical properties and microstructural evolution of alumina–zirconia nanocomposites by microwave sintering / R. Benavente [et al.] Ceramics International, 2014. Volume 40. Issue 7. pp. 11291-11297.

34. Design of alumina-zirconia composites with spatially tailored strength and toughness / Y. Chang [et al.]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. Volume 35. Issue 2. pp. 631-640.

35. Fracture behaviour of alumina-YAG particulate composites / R. Lach [et al.]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014. Volume 34. Issue 14. pp. 3373-3378.

36. Strong pinning effect of alumina/nanodiamond composites obtained by pulsed electric current sintering / J.S. Moya [et al.]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. Volume 33. Issue 10. pp. 2043-2048.

37. Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites / Y-F. Chen [et al.]. *Ceramics International*, 2014. Volume 40. Issue 9. pp. 13883-13889.

38. Wear behavior of graphene/alumina composite / C.F. Gutierrez-Gonzalez [et al.] *Ceramics International*, 2015. Volume 41. Issue 6. pp. 7434-7438.

39. Spark plasma sintering of multi-, single/double- and single-walled carbon nanotube-reinforced alumina composites: Is it justifiable the effort to reinforce them? / M.H. Bocanegra-Bernal [et al.]. *Ceramics International*, 2016. Volume 42. Issue 1. pp. 2054-2062.

40. Ahmad K., Pan W. Microstructure-toughening relation in alumina based multiwall carbon nanotube ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. Volume 35. Issue 2. pp. 663-671.

41. Fals A.E., Hadjiev V.G., Hernández F.C.R. Multi-functional fullerene soot/alumina composites with improved toughness and electrical conductivity // *Materials Science and Engineering: A*, 2012. Volume 558. pp. 13-20.

42. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. М: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.

43. Бучаченко А.Л. Нанохимия-прямой путь к высоким технологиям нового века // *Успехи химии*, 2003. Т. 72. №. 5. С. 419-437.

44. Global Markets and Technologies for Carbon Nanotubes [Электронный ресурс] // *Market Research Reports from BCC cover the following*

categories [http://www.bccresearch.com/]. [2016]. URL: <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/carbon-nanotubes-global-markets-technologies-report-nan024f.html> (дата обращения: 20.03.2016).

45. Отчет о мировом производстве углеродных нанотрубок за 2015 год [Электронный ресурс] // Компания Markets and Markets [http://www.marketsandmarkets.com/] [2016] URL: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/carbon-fiber-composites-market-416.html> (дата обращения 20.03.2016).

46. О нанотрубках [Электронный ресурс] // Сайт компании OCSiAl [http://ocsial.com/ru/]. [2016]. URL: <http://ocsial.com/ru/about-cnt/> (дата обращения: 23.08.2016).

47. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Krätschmer [et al.]. Nature, 1990. Volume 347. pp. 354.

48. Воробьева А.И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // Успехи физических наук, 2010. Т. 180. №. 3. С. 265-288.

49. Loos M. Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNT Polymer Science and Technology. William Andrew, 2014. P. 304.

50. Ebbesen T.W., Tabuchi J., Tanigaki K. The mechanistics of fullerene formation // Chemical physics letters, 1992. Volume 191. Issue 3-4. pp. 336-338.

51. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2000. Т. 69. №. 1. С. 41-59.

52. Fe-catalyzed carbon nanotube formation / K. Hernadi [et al.]. Carbon, 1996. Volume 34. Issue 10. pp. 1249-1257.

53. Carbon nanotube prepared by catalytic pyrolysis of methane / P. Chen [et al.]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995. Volume 16. pp. 1784-1785.

54. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers / M. Endo [et al.]. Carbon, 1995. Volume 33. Issue 7. pp. 873-881.

55. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons / H.M. Cheng [et al.]. *Applied Physics Letters*, 1998. Volume 72. Issue 25. pp. 3282-3284.

56. Tibbetts G.G., Gorkiewicz D.W., Alig R.L. A new reactor for growing carbon fibers from liquid-and vapor-phase hydrocarbons // *Carbon*, 1993. Volume 31. Issue 5. pp. 809-814.

57. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes / J.P. Salvetat [et al.] *Advanced Materials*, 1999. Volume 11. Issue 2. pp. 161-165.

58. Разработка новой технологии получения углеродных нанотрубок и чистого водорода путем каталитического пиролиза углеводородного сырья в реакторе непрерывного действия / Э.М. Кольцова [и др.] *Современные наукоемкие технологии*, 2010. № 7. С. 141-146.

59. Экспериментальное исследование синтеза углеродных нанотрубок на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах / Е.А. Скичко [и др.]. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXV, № 1 (117)*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 76-80.

60. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава / Е.А. Скичко [и др.]. *Фундаментальные исследования*, № 3 (2). 2012. С. 414-418.

61. Dispersion of carbon nanotubes in liquids / J. Hilding [et al.]. *Journal of dispersion science and technology*, 2003. Volume 24. Issue 1. pp. 1-41.

62. Shu D.J., Gong X.G. Curvature effect on surface diffusion: The nanotube // *The Journal of Chemical Physics*, 2001. Volume 114. Issue 24. pp. 10922-10926.

63. Transmission electron energy-loss spectroscopy study of carbon nanotubes upon high temperature treatment / B.W. Reed [et al.]. *Applied Physics Letters*, 2001. Volume 78. Issue 21. pp. 3358-3360.

64. Structure of single-wall carbon nanotubes purified and cut using polymer / M. Zhang [et al.]. *Applied Physics A*, 2002. Volume 74. Issue 1. pp. 7-10.

65. Hydrogen storage in mechanically treated single wall carbon nanotubes / M. Haluska [et al.]. *Electronic properties of molecular nanostructures: XV International Winterschool/Euroconference*. AIP Publishing, 2001. Volume 591. Issue 1. pp. 603-608.

66. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound / K.L. Lu [et al.]. *Carbon*, 1996. Volume 34. Issue 6. pp. 814-816.

67. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes / A. Kim [et al.]. *Chemical physics letters*, 2002. Volume 355. Issue 3. pp. 279-284.

68. Sidewall functionalization of carbon nanotubes / M. Holzinger [et al.]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. Volume 40. Issue 21. pp. 4002-4005.

69. Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization / V. Georgakilas [et al.]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. Volume 124. Issue 48. pp. 14318-14319.

70. Purification and alignment of arc-synthesis single-walled carbon nanotube bundles / H. Huang [et al.]. *Chemical physics letters*, 2002. Volume 356. Issue 5. pp. 567-572.

71. High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes / J.-M. Moon [et al.]. *The Journal of physical chemistry B*. 2001. Volume 105. Issue 24. pp. 5677-5681.

72. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes / S. Nagasawa [et al.]. *Chemical Physics Letters*, 2000. Volume 328. Issue 4. pp. 374-380.

74. Carbon nanotube–metal–oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties / E. Flahaut [et al.]. *Acta Materialia*, 2000. Volume 48. Issue 14. pp. 3803-3812.

75. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites / A. Peigney [et al.]. *Ceramics International*, 2000. V. 26. Issue 6. pp. 677-683.

76. Dispersion of carbon nanotubes in liquids / J. Hilding [et al.]. *Journal of dispersion science and technology*, 2003. Volume 24. Issue 1. pp. 1-41.

77. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers / S.W. Kim [et al.]. *Carbon*, 2012. Volume 50. Issue 1. pp. 3-33.

78. Получение, микроструктура и микротвердость армированных углеродными нанотрубками медных композитов / Р.Х. Хисамов [и др.]. *Физика твердого тела*, 2015. Т. 57. №. 6. С. 1185-1191.

79. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes modified by rosemary acid into poly (vinyl alcohol) and preparation of their composite fibers / P. Zhang [et al.]. *RSC Advances*, 2015. Volume 5. Issue 68. pp. 55492-55498.

80. Hydrostatic pressure sensors based on carbon spheres dispersed in polyvinyl alcohol prepared using hexadecyltrimethylammonium bromide as surfactant and water as solvent / R. Rodrigues [et al.]. *Materials Research Express*, 2014. Volume 1. Issue 1. pp. 015605.

81. Исследование суспензий углеродных нанотрубок: образование мезоскопических структур из агрегатов ПАВ / О.С. Зуева [и др.]. *Фундаментальные исследования*, 2014. №. 11-5. С. 1021-1027.

82. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? / J.L. Bahr [et al.]. *Chemical Communications*, 2001. Issue 2. pp. 193-194.

83. Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок и фуллеренов C_{60} в воде и в водных растворах ПАВ / А.Р. Гатауллин [и др.]. *Вестник Казанского технологического университета*, 2011. №. 10. С. 54-57.

84. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers / S. Li [et al.]. *Composites Science and Technology*, 2012. Volume 72. Issue 12. pp. 1402-1407.

85. Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites // F. Inam [et al.]. *Nanotechnology*, 2008. Volume 19. Issue 19. pp. 195710.

86. Sun Y., Wilson S.R., Schuster D.I. High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. Volume 123. Issue 22. pp. 5348-5349.

87. Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes / Y.F. Zhu [et al.]. *Applied Physics A*, 2007. Volume 89. Issue 3. pp. 761-767.

88. A preservation study of carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites via Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance / K.E. Thomson [et al.]. *Applied Physics A*, 2007. Volume 89. Issue 3. pp. 651-654.

89. Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties / S. Maensiri [et al.]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. Volume 447. Issue 1. pp. 44-50.

90. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic composites / F. Ye [et al.]. *Scripta materialia*, 2006. Volume 55. Issue 10. pp. 911-914.

91. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion / K. Lau [et al.]. *Composites Science and Technology*, 2005. Volume 65. Issue 5. pp. 719-725.

92. Coleman J.N., Khan U., Gun'ko Y.K. Advanced Materials Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes // *Advanced Materials*, 2006. Volume 18. Issue 6. pp. 698-706.

93. A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber / H.G. Chae [et al.]. *Polymer*, 2005. Volume 46. Issue 24. pp. 10925-10935.

94. Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube–Epoxy Composites / M.B. Bryning [et al.]. *Advanced materials*, 2005. Volume 17. Issue 9. pp. 1186-1191.

95. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process / S.I. Cha [et al.]. *Scripta Materialia*, 2005. Volume 53. Issue 7. pp. 793-797.

96. Garg A., Sinnott S.B. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*. 1998. Volume 295. Issue 4. pp. 273-278.

97. Role of powder treatment and carbon nanotube dispersion in the fracture toughening of plasma-sprayed aluminum oxide-carbon nanotube nanocomposite / K. Balani [et al.]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007. Volume 7. Issue 10. pp. 3553-3562.

101. Sun J., Gao L. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation // *Carbon*, 2003. Volume 41. Issue 5. pp. 1063-1068.

102. Aqueous colloidal processing of single-wall carbon nanotubes and their composites with ceramics / R. Poyato [et al.]. *Nanotechnology*, 2006. Volume 17. Issue 6. pp. 1770-1777.

103. Surface chemical modification of multiwalled carbon nanotubes by a wet-mechanochemical reaction / L. Chen [et al.]. *Journal of Nanomaterials*, 2008. Volume 2008. pp. 1-5.

104. Balani K., Agarwal A. Process map for plasma sprayed aluminum oxide-carbon nanotube nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*, 2008. Volume 202. Issue 17. pp. 4270-4277.

105. Role of powder treatment and carbon nanotube dispersion in the fracture toughening of plasma-sprayed aluminum oxide-carbon nanotube nanocomposite / K. Balani [et al.]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007. Volume 7. Issue 10. pp. 3553-3562.

106. In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma-sprayed aluminum oxide nanocomposite coating / K. Balani [et al.]. *Acta materialia*, 2008. Volume 56. Issue 3. pp. 571-579.

107. Synthesis of aluminum oxide coating with carbon nanotube reinforcement produced by chemical vapor deposition for improved fracture and wear resistance / A. Keshri [et al.]. Carbon, 2010. Volume 48. Issue 2. pp. 431-442.

108. Болдин М.С. Электроимпульсное плазменное спекание керамики на основе Al_2O_3 . Электронное методическое пособие, Нижний Новгород, 2011. 47 с.

109. Хрустов В.Р. Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Екатеринбург, 2010.

110. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru [et al.]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. Volume 63. Issue 4. pp. 127-287.

111. Anya C.C., Roberts S.G. Pressureless sintering and elastic constants of Al_2O_3 -SiC nanocomposites // Journal of the European Ceramic Society, 1997. Volume 17. Issue 4. pp. 565-573.

112. Jeong Y.K., Niihara K. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al_2O_3 /SiC nanocomposites // Nanostructured Materials, 1997. Volume 9. Issue 1. pp. 193-196.

113. Композиционный керамический материал в системе SiC- Al_2O_3 для высокотемпературного применения в окислительных средах: пат. 2498957 Рос. Федерация. №. 2012111118/03; заявл. 23.03.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. №. 32.

114. Способ получения мелкокристаллического корунда: пат. 2229441 Рос. Федерация. №. 2002133935/15; заявл. 17.12.2002; опубл. 27.05.2004, Бюл. №. 15.

115. Соколов А.Н., Ашимов У.Б., Болотов А.В. Плавленные огнеупорные оксиды. М.: Металлургия, 1988. 232 с.

116. Изготовление и испытание периклазошпинельных изделий с плавленной шпинелью / Г.И. Антонов [и др.]. Огнеупоры, 1993. № 3. С. 23-25.
117. Антонов Г.И., Щербенко Г.Н., Пятикоп П.Д. Получение керамически синтезированной магнезиально-глиноземистой шпинели для сводовых огнеупоров // Огнеупоры, 1972. № 2. С. 41-49.
118. Индюков Д.С., Матренин С.В. Исследование структуры и свойств оксидной керамики, полученной прессованием и спеканием механически активированных порошков белого электрокорунда и глинозема // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сборник трудов Всероссийской школы-семинара с международным участием, г. Томск, 9-11 июня 2014г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). Томск: Изд-во ТПУ, 2014. С. 233-237.
119. Спекание в вакууме керамики на основе ZrO_2 . / Т.Ю. Саблина [и др.]. Стекло и керамика, 1994. №5-6. С. 27-29.
120. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян [и др.]. М.:, 2007. 125 с.
121. Меерсон Г.А. Особенности получения изделий из гексаборида лантана и иттрия спеканием в вакууме // Неорганические материалы, 1966. Т. 2. №. 2. С. 291-298.
122. Овечкин Б.Б., Матренин С.В., Процессы порошковой металлургии. Методические указания. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 32 с.
123. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования / С.Ю. Саенко [и др.]. Физика и техника высоких давлений, 2008. Т. 18, № 1. С. 47-52.
124. Семченко Г.Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики Харьков: Гелиос, 2011. 264 с.
125. Сей В.С. Матренин С.В. Исследование процесса консолидации и физико-механических свойств нанодисперсных порошков и полученных из них материалов методом искрового плазменного спекания // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сборник

трудов Всероссийской школы-семинара с международным участием, г. Томск, 9-11 июня 2014 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). Томск: Изд-во ТПУ, 2014. С. 192-194.

126. Механические свойства модифицированных углеродными нанотрубками нанокерамик из бадделеита / Ю.И. Головин [и др.]. Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2012. Т. 17. №. 5. С 1380-1383.

127. He C.N., Tian F., Liu S.J. A carbon nanotube/alumina network structure for fabricating alumina matrix composites // Journal of Alloys and Compounds, 2009. Volume 478. Issue 1. С. 816-819.

128. The sintering and grain growth behaviour of ceramic-carbon nanotube nanocomposites // F. Inam [et al.]. Composites Science and Technology, 2010. Volume 70. Issue 6. pp. 947-952.

129. Керамические материалы, синтезированные методом искрового плазменного спекания / Р. Романова [и др.]. Вестник Казанского технологического университета, 2011. №11. С 34-38.

130. Kang S.J.L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. Butterworth-Heinemann, 2004. P. 280.

131. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312. с.

132. Kingery B., Bowen H.K. Uhlmann D.R., Introduction to Ceramics. John Wiley&Sons, New York, 1976. P. 1056.

133. German R. M. Sintering theory and practice. John Wiley&Sons, New York, 1996. P. 568.

134. Mackenzie J.K. The elastic constants of a solid containing spherical holes // Proceedings of the Physical Society. Section B, 1950. Volume 63. Issue 1. pp. 2-11.

135. Speyer R.F., Echiverri L., Lee C.K. A shrinkage rate-controlled sintering dilatometer // Journal of materials science letters, 1992. Volume 11. Issue 16. pp.1089-1092.

136. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. Харьков: ХГУ, 1961. 316 с.

137. Herring C. Surface tension as a motivation for sintering // *Fundamental Contributions to the Continuum Theory of Evolving Phase Interfaces in Solids*. Springer Berlin Heidelberg, 1999. pp.33-69.

138. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания Киев: Наукова думка. 1972. 152 с.

139. Манохин А.И., Шоршоров А.И. Развитие порошковой металлургии. М.: Наука. 1988. 74 с.

140. Галахов А.В. Вязов И.В., Шевченко В.Я. Компактирование и спекание агломерированных ультрадисперсных порошков ZrO_2 // *Огнеупоры*, 1989. № 9. С. 12-16.

141. Фридберг И.Д. Расчет параметров спекания в связи с соотношениями реологической теории // *Порошковая металлургия*, 1983. №4. С. 26-30.

142. Pan J. Modelling sintering at different length scales // *International Materials Reviews*, 2003. Volume 48. Issue 2. pp. 69-85.

143. Matsubara H., Computer Simulation Studies on Sintering and Grain Growth // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005. Volume 113. Issue 1316. pp. 263-268.

144. Zhu H. Sintering processes of two nanoparticles: a study by molecular dynamics simulations // *Philosophical Magazine Letters*, 1996. Volume 73. Issue 1. pp. 27-33.

145. Early stages of sintering of silicon nitride nanoclusters: a molecular-dynamics study on parallel machines / K. Tsuruta [et al.]. *Europhysics Letters*, 1996. Volume 33. Issue 6. pp. 441-446.

146. Role of atomic charge transfer on sintering of TiO_2 nanoparticles: Variable-charge molecular dynamics / S. Ogata [et al.]. *Journal of Applied Physics*, 2000. Volume 88. Issue 10. pp. 6011-6015.

147. Pan J., Cocks A.C.F. A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion // *Acta metallurgica et materialia*, 1995. Volume 43. Issue 4. pp. 1395-1406.

148. Pan J., Cocks A.C.F., Kucherenko S. Finite element formulation of coupled grain-boundary and surface diffusion with grain-boundary migration // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society, 1997. Volume 453. Issue 1965. pp. 2161-2184.
149. Martínez-Herrera J.I., Derby J.J. Viscous sintering of spherical particles via finite element analysis // Journal of the American Ceramic Society, 1995. Volume 78. Issue 3. pp. 645-649.
150. Zhou H., Derby J. J. An assessment of a parallel, finite element method for three-dimensional, moving boundary flows driven by capillarity for simulation of viscous sintering // International Journal for Numerical Methods in Fluids, 2001. Volume 36. Issue 7. pp. 841-865.
151. Vorst A. Numerical simulation of viscous sintering by a periodic lattice of a representative unit cell // Journal of the American Ceramic Society, 1998. Volume 81. Issue 8. pp. 2147-2156.
152. Kazaryan A., Wang Y., Patton B. R. Generalized phase field approach for computer simulation of sintering: incorporation of rigid-body motion // Scripta materialia, 1999. Volume 41. Issue 5. pp. 487-492.
153. Wang Y.U. Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach // Acta materialia, 2006. Volume 54. Issue 4. pp. 953-961.
154. Hassold G.N., Chen I.W., Srolovitz D.J. Computer Simulation of Final Stage Sintering: I, Model Kinetics, and Microstructure // Journal of the American Ceramic Society, 1990. Volume 73. Issue 10. pp. 2857-2864.
155. Bordère S. Original Monte Carlo methodology devoted to the study of sintering processes // Journal of the American Ceramic Society, 2002. Volume 85. Issue 7. pp. 1845-1852.
156. Sutton R.A., Schaffer G.B. An atomistic simulation of solid state sintering using Monte Carlo methods // Materials Science and Engineering: A, 2002. Volume 335. Issue 1. pp. 253-259.

157. Tikare P., Braginsky M., Olevsky E.A. Numerical Simulation of Solid State Sintering: I, Sintering of Three Particles // Journal of the American Ceramic Society, 2003. Volume 86. Issue 1. pp. 49-53.

158. Mori K., Matsubara H., Noguchi N. Micro–macro simulation of sintering process by coupling Monte Carlo and finite element methods // International journal of mechanical sciences, 2004. Volume 46. Issue 6. pp. 841-854.

159. Martin C.L., Bouvard D., Shima S. Study of particle rearrangement during powder compaction by the discrete element method // Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2003. Volume 51. Issue 4. pp. 667-693.

160. Luding S., Manetsberger K., Müllers J. A discrete model for long time sintering // Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2005. Volume 53. Issue 2. pp. 455-491.

161. Khajeh E., Maijer D.M. Permeability of dual structured hypoeutectic aluminum alloys // Acta Materialia, 2011. Volume 59. Issue 11. pp. 4511-4524.

162. Калан Р., Сивак А.Г. Основные концепции нейронных сетей. М.: Вильямс, 2001. 288 с.

163. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс, 2-е издание. Издательский дом Вильямс, 2008. 1104 с.

164. Rao H.S., Mukherjee A. Artificial neural networks for predicting the macromechanical behaviour of ceramic-matrix composites // Computational materials science. 1996. Volume 5. Issue 4. pp.307-322.

165. Аксенов С.В., Новосельцев В.Б. Организация и использование нейронных сетей (методы и технологии) Томск: НТЛ, 2006. 128 с.

166. Круглов В.В., Борисов В.В. Гибридные нейронные сети Смоленск: Русич, 2001. 224 с.

167. Коробкова С.В. Проблемы эффективной аппроксимации многомерных функций с помощью нейронных сетей. // Известия Южного федерального университета. Технические науки, 2006. Т.58. №3. С. 121-127.

168. Huang C., Moraga C. A diffusion-neural-network for learning from small samples // *International Journal of Approximate Reasoning*, 2004. Volume 35. Issue 2. pp. 137-161.

169. Neural network classification algorithm for the small size training set situation in the task of thin-walled constructions fatigue destruction control / A.I. Galushkin [et al.]. *Neural Information Processing*. Springer Berlin Heidelberg, 2004. pp. 1279-1284.

170. Yoshiko H., Shunji U., Taiko K. Evaluation of artificial neural network classifiers in small sample size situations // *Neural Networks*, 1993. Volume 2. pp. 1731-1735.

171. Archer N.P., Wang S. Learning bias in neural networks and an approach to controlling its effect in monotonic classification // *Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1993. Volume 15. Issue 9. pp. 962-966.

172. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского М.: Стройиздат, 1972. 351 с.

173. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 316 с.

174. Химическая технология керамики / Н.Т. Андрианов [и др.]. М.: Стройматериалы, 2011. 496 с.

175. Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок / С.Я. Бричка [и др.]. *Украинский химический журнал*, 2008. Т. 74. № 10. С. 77-82.

176. Моделирование свойств конструкционного композитного материала, армированного углеродными нанотрубками, с использованием персептронных комплексов / С.П. Дударов [и др.]. *Компьютерные исследования и моделирование*, 2015. Т. 7. №. 2. С. 253-262.

177. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 512 с.

178. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983. 368 с.

179. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия, 2001. 408 с.

180. Кольцова Э.М., Скичко А.С., Женса А.В. Численные методы решения уравнений математической физики и химии М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 224 с.

181. Головизнин В.М., Самарский А.А. Разностная аппроксимация конвективного переноса с пространственным расщеплением временной производной // Математическое моделирование, 1998. Т. 10. № 1. С. 86-100.

182. Кольцова Э.М., Федосова Н.А., Балашкина Ю.А. Новый метод разностной аппроксимации решения для задач механики сплошных сред // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVIII, № 1 (150). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, С. 64-66.